

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H05B 33/00

H05B 33/02



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03107538.X

[43] 公开日 2003 年 10 月 8 日

[11] 公开号 CN 1447629A

[22] 申请日 2003.3.26 [21] 申请号 03107538.X

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 26 [33] JP [31] 86599/2002

[32] 2003. 3. 14 [33] JP [31] 70135/2003

[71] 申请人 城户淳二

地址 日本山形县

共同申请人 爱美思公司

[72] 发明人 城户淳二 林 毅

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

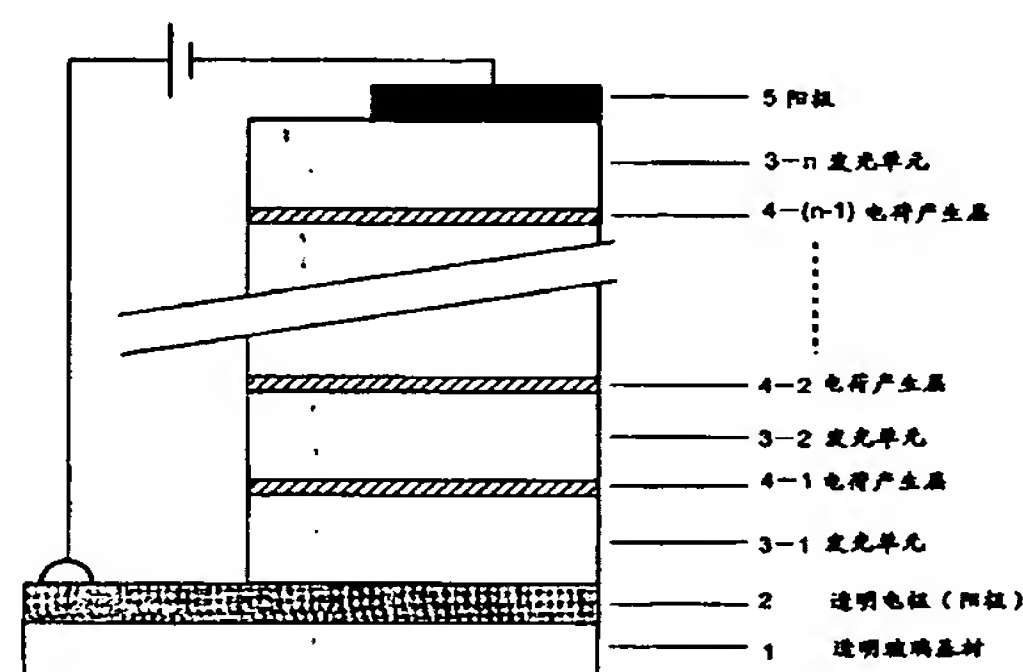
代理人 陈 昕

权利要求书 6 页 说明书 47 页 附图 44 页

[54] 发明名称 有机电致发光元件

[57] 摘要

一种有机电致发光元件包括在阴极和与阴极相对的阳极之间提供的至少两个发光单元，每个该发光单元包括至少一个发光层。发光单元彼此由至少一个电荷产生层分隔，电荷产生层是电阻率不小于  $1.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  的电绝缘层。



1.一种有机电致发光元件, 包括:

在阴极和与该阴极相对的阳极之间提供的至少两个发光单元, 每个该发光单元包括至少一个发光层;

其中该发光单元彼此由至少一个电荷产生层分隔, 该电荷产生层构成电阻率不小于  $1.0 \times 10^2 \Omega \text{cm}$  的电绝缘层。

2.根据权利要求 1 的有机电致发光元件, 其中电荷产生层构成电阻率不小于  $1.0 \times 10^5 \Omega \text{cm}$  的电绝缘层。

3.根据权利要求 1 或 2 的有机电致发光元件, 其中该电荷产生层包括至少一个由两种不同材料形成的层叠和混合层;

其中在该两种材料之间的氧化-还原反应时形成包括自由基阳离子和自由基阴离子的电荷转移配合物, 当向该元件施加电压时, 将自由基阳离子状态和自由基阴离子状态分别转移到阴极方向和阳极方向, 使得将空穴注入位于电荷产生层阴极侧与其相邻的发光单元中, 将电子注入位于电荷产生层阳极侧与其相邻的发光单元中。

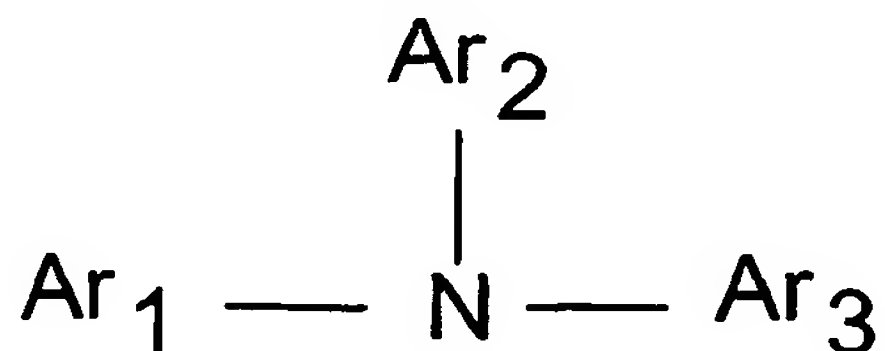
4.根据权利要求 1 的有机电致发光元件, 其中该电荷产生层包括一种层叠和混合层, 该层叠和混合层包括:

电离电位小于  $5.7\text{eV}$  和具有空穴传输性能或给电子性能的有机化合物; 和

一种能够通过其与该有机化合物的氧化-还原反应形成电荷转移配合物的无机和有机材料; 其中

该电荷产生层包含在该有机化合物和一种无机和有机材料之间的氧化-还原反应时形成的电荷转移配合物。

5.根据权利要求 4 的有机电致发光元件, 其中该有机化合物包括芳胺化合物, 其中该芳胺化合物由如下通式(I)表示:



其中 Ar1, Ar2 和 Ar3 各自独立地表示可含有取代基的芳族烃基团。

6.根据权利要求 5 的有机电致发光元件, 其中该有机化合物包括玻璃化转变温度不低于 90℃ 的芳胺。

7.根据权利要求 6 的有机电致发光元件, 其中该芳胺包括如下物质的一种:  $\alpha$ -NPD, 2-TNATA, 螺-TAD, 和螺-NPB。

8.根据权利要求 4 的有机电致发光元件, 其中该无机材料包括金属氧化物。

9.根据权利要求 4 的有机电致发光元件, 其中该无机材料包括金属卤化物。

10.根据权利要求 8 的有机电致发光元件, 其中该金属氧化物包括五氧化二钒和七氧化二铼。

11.根据权利要求 4 的有机电致发光元件, 其中该无机材料由如下方法的一种沉积: 电阻加热气相沉积法, 电子束气相沉积法和激光束气相沉积法。

12.根据权利要求 4 的有机电致发光元件, 其中该无机材料由溅射方法沉积;

其中用于溅射方法的溅射装置是对向靶的溅射系统, 该系统包括一对相距一定距离的对向靶, 能够向每个靶的前周边区域反射电子的反射电极, 和能够在每个靶周边部分附近形成平行磁场的磁场产生设备, 该磁场具有平行于靶周边部分的部分。

13.根据权利要求 4 的有机电致发光元件, 其中该有机材料包括至少一个氟作为取代基, 具有电子注入性能和电子接收性能的至少一种。

14.根据权利要求 4 的有机电致发光元件, 其中该有机材料包括至

少一个氰基作为取代基，具有电子注入性能和电子接收性能的至少一种。

15.根据权利要求 13 的有机电致发光元件，其中该有机材料包括四氟-四氰基醌二甲烷(4F-TCNQ)。

16.根据权利要求 1 或 2 的有机电致发光元件，其中该发光单元包括，作为位于该电荷产生层阳极侧并与其相邻的层的含有以下混合物的电子注入层，混合物包括有机化合物和用作给电子掺杂剂的金属。

17.根据权利要求 16 的有机电致发光元件，其中该给电子掺杂剂包括至少一种选自碱金属、碱土金属和稀土金属的金属。

18.根据权利要求 17 的有机电致发光元件，其中以 0.1-10 的摩尔比提供给电子掺杂剂的金属，相对于在该电子注入层中的该有机化合物。

19.根据权利要求 1 或 2 的有机电致发光元件，其中该发光单元包括，作为位于该电荷产生层阳极侧并与其相邻的层，厚度不大于 5nm 从选自碱金属、碱土金属和稀土金属的金属形成的金属层；

其中该构成层的金属扩散入相邻的电子传输层中以与电子传输有机材料反应；和

其中，由于该扩散，形成由混合物组成的电子注入层，混合物包括该电子传输有机材料和用作给电子掺杂剂的金属。

20.根据权利要求 1 或 2 的有机电致发光元件，其中该发光单元包括，作为位于该电荷产生层阳极侧并与其相邻的层，包括有机金属配合物化合物的层，该配合物化合物包括选自如下的至少一种金属离子：碱金属离子，碱土金属离子和稀土金属离子，和反应产生层，当在构成层的有机金属配合物上沉积热还原性的金属时，由原位还原反应形成该反应产生层，热还原性金属可在真空中将该有机金属配合物中的金属离子还原成金属。

21.根据权利要求 1 或 2 的有机电致发光元件，其中该发光单元包括，作为位于该电荷产生层阳极侧并与其相邻的层，包括无机化合物的层，该无机化合物包括选自如下的至少一种金属离子：碱金属离子，



碱土金属离子和稀土金属离子，和反应产生层，当在构成层的无机化合物上沉积热还原性的金属时，由原位还原反应形成该反应产生层，热还原性金属可在真空中将无机化合物中的金属离子还原成金属。

22.根据权利要求 20 或 21 的有机电致发光元件，其中热还原性金属包括选自如下的至少一种：铝、镉、硅、钛和钨。

23.根据权利要求 1 的有机电致发光元件，其中该发光单元包括结构，作为位于该电荷产生层阳极侧并与其相邻的层，其中形成包括有机化合物和给电子掺杂剂的混合物层，其后，当在包含选自碱金属离子、碱土金属离子和稀土金属离子的至少一种金属离子的有机金属配合物化合物上沉积热还原性的金属时，由原位还原反应形成反应产生层，热还原性金属可在真空中将碱金属离子、碱土金属离子或稀土金属离子还原成金属。

24.根据权利要求 1 的有机电致发光元件，其中该发光单元包括结构，作为位于该电荷产生层阳极侧并与其相邻的层，其中形成包括有机化合物和给电子掺杂剂的混合物层，其后，当在包含选自碱金属离子、碱土金属离子和稀土金属离子的至少一种金属离子的无机化合物上沉积热还原性的金属时，由原位还原反应形成反应产生层，热还原性金属可在真空中将碱金属离子、碱土金属离子或稀土金属离子还原成金属。

25.根据权利要求 1 或 2 的有机电致发光元件，其中该发光单元包括，作为位于该电荷产生层阴极侧并与其相邻的层，包括有机化合物和电子接收化合物的混合物的空穴注入层，电子接收化合物在路易斯化学方面具有能够氧化该有机化合物的性能。

26.根据权利要求 25 的有机电致发光元件，其中相对于有机化合物，以 0.01-10 的摩尔比提供在该空穴注入层中在路易斯酸化学方面具有能够氧化有机化合物的性能的电子接收化合物。

27.根据权利要求 1 或 2 的有机电致发光元件，其中该发光单元包括，作为位于该电荷产生层阴极侧并与其相邻的层，有包含电子接收化合物和厚度不大于 30nm 的空穴注入层。

28.根据权利要求 1 或 2 的有机电致发光元件, 其中该发光单元每个具有不同的发射光谱。

29.根据权利要求 1 或 2 的有机电致发光元件, 其中由于来自每个发光单元的不同光的叠加, 该有机电致发光元件发射白色光。

30.根据权利要求 1 或 2 的有机电致发光元件, 其中至少一个该发光单元包括含有磷光材料的发光层。

31.根据权利要求 1 或 2 的有机电致发光元件, 其中, 在每个该发光单元中, 从发光位置到光反射金属电极的光程长度是四分之一光波长的奇数倍。

32.根据权利要求 1 或 2 的有机电致发光元件, 其中通过在真空中加热可蒸发材料以将一种蒸发和升华的材料沉积到基材上, 而在基材上形成包括该发光单元, 该电荷产生层, 和电极层的所有层;

其中在基材上沉积该一种蒸发和升华的材料时, 在其平表面的方向上传送基材, 沉积区域开放在基材的下面上; 在传送基材的下方位置中提供包含可蒸发材料的容器, 可蒸发材料具有可覆盖沉积区域的沉积宽度, 沉积区域可在垂直于基材传输方向的方向上延伸; 加热该容器以此进行蒸发和升华之一以沉积在容器中提供的可蒸发材料。

33.根据权利要求 1 或 2 的有机电致发光元件, 其中夹层在阴极和阳极之间的, 该发光单元和该电荷产生层的结合厚度大于 1, 000nm(1  $\mu$  m)。

34.根据权利要求 1 或 2 的有机电致发光元件, 其中该有机电致发光元件在大于 25 伏的驱动电压下操作。

35.根据权利要求 1 或 2 的有机电致发光元件, 其中光可以从有机电致发光元件的光产生部位, 在唯一方向上通过, 该唯一方向是阳极方向和阴极方向之一, 其中在该唯一方向反方向上前进的光由光吸收介质吸收, 和其中, 在每个该发光单元中, 去除光干扰效应使得从该发光层的发光部位到光反射金属电极的光程长度调节基本不需要。

36.根据权利要求 1 或 2 的有机电致发光元件, 其中从有机电致发光元件中光产生部位, 在一个方向上前进的光由扩散反射介质扩散地

反射，该一个方向是阳极方向和阴极方向之一，其中，在每个该发光单元中，去除光干扰效应使得从该发光层的发光部位到光反射金属电极的光程长度调节基本不需要。

## 有机电致发光元件

### 发明领域

本发明涉及有机电致发光元件(以下, 缩写为“有机 EL 元件”或“元件”), 它们可用于平面光源和显示设备。

### 背景技术

最近, 已经注意到有机电致发光元件作为可在低驱动电压下操作的大面积显示设备, 该元件含有包括有机化合物在阴极和相对于阴极的阳极之间的光发射层或发光层。对于 EL 元件中更高效率的目的, Tang 等人, 如在 Appl. Phys. Lett., 51, 913(1987)中公开的那样, 已经通过采用结构, 其中层叠具有不同载子传输性能的有机化合物层以因此分别从阳极和阴极具有良好平衡引入空穴和电子, 和通过使有机化合物层的厚度不多于(大于)2,000 埃, 成功地达到对于实际使用的足够高亮度和高效率, 即在不多于(大于)10 伏的施加电压下, 1,000cd/m<sup>2</sup> 的亮度和 1% 的外部量子效率。

此外, 根据 Tang 等人发明的专利的公开内容, (如日本未决专利申请 No. 59-194393, 63-264692 和 2-15595 和美国专利 No.4, 539, 507, 4, 769, 292 和 4, 885, 211)说明的是如果夹层在阳极和阴极之间的有机层的总体层厚度不超过约 1  $\mu$ m, 可以提供能够在低施加电压水平下发射光的 EL 元件, 和优选地, 如果总体层厚度降低到 1,000-5,000 埃, 可以获得用于在不大于约 25 伏施加电压下获得光发射的电场 (V/cm)。

为什么 Tang 等人在达到驱动电压的降低中, 将他们的注意力放在有机层的层厚度降低上, 如在以上提及的文章中描述的那样的原因, 在于克服由 Helfrich 等人在 1960 年代提出的问题。即, Helfrich 等人观察到 当将足够的电场电致发光(EL)施加到蒽单晶上时, 可以获得约 5% 的外部量子效率; 然而, 根据他们的方法, 由于要求驱动这样元



件的电压相当高(大于 100V), 仅可以获得低功率转化效率(W/W)。

参考上述 Tang 等人的专利, 其中建议的有机 EL 具有多层结构, 其中以该顺序层叠阳极, 空穴注入(传输)层, 发光层(具有电子传输性能)和阴极, 和元件可提供至少约  $5 \times 10^{-4}$  (0.05%) 的量子效率。另外, 量子效率在日本未决公开专利申请 No.59-194393 中定义为 EL 量子效率, 简单地等于每秒从细胞发射的光子, 对每秒在外部电路中测量的电子的比例。

目前, 如已经公开的那样, 当荧光材料 (采用从单重激发态的发射) 用于由 Tang 等人建议的薄层 EL 元件时, 可以获得大于 5% 的量子效率。此外, 当磷光材料(采用从三重激发态的发射)用于 EL 元件时, 可获得接近 20% 的量子效率。

如可以从以上描述理解的那样, 从元件实际发出(在元件以外)的光子数目计算量子效率, 和因此量子效率称为外部量子效率。另一方面, 当与外部观察到的数值相比时在元件中内部产生的光子数目可能相当大, 据估计称为内部量子效率的这种效率, 可能达到外部量子效率的约 5 倍。因此, 甚至目前, 当使用磷光材料时, 内部量子效率可以显示为 100%, 和因此似乎有机 EL 元件中的剩余问题仅在于涉及元件操作寿命的可靠性的增加。

如上所述, 由 Tang 等人在他们的专利和文章在提出的建议已经加速了在有机 EL 元件领域中世界范围的研究和开发, 和因此已经根据由 Tang 等人建议的基本元件结构开发出许多改进的 EL 元件。目前, 关于它们作为仪表板上显示设备或在便携电话中的用途, EL 元件的商业化已经开始。

然而, 从元件耐用性的观点来看, 上述常规有机 EL 几乎不能达到超过 10,000 小时的半衰期及亮度仅为  $100 \text{cd/m}^2$  左右, 这是显示用途中要求的。目前, 仍然难以达到实际的操作寿命(10,000 小时或更大)与约  $1,000\text{--}10,000 \text{cd/m}^2$  的亮度, 这是照明用途等中要求的。事实上, 具有高亮度和长操作寿命的有机 EL 元件仍然没有实现和不能市购。



如上所述,最近已经将注意力放在基于薄成膜材料发现的有机 EL 元件上,它在不大于 10 伏的低电压下驱动获得的元件。然而,获得的元件仍然具有的缺点在于如果希望元件获得照明目的需要的高亮度发射,接近几十  $\text{mA}/\text{cm}^2$  到几百  $\text{mA}/\text{cm}^2$  的更高电流密度是必须的。注意在目前可得到的最好绿光发射元件中,从几千到几万  $\text{cd}/\text{m}^2$  的亮度仍然需要约  $10\text{-}100 \text{ mA}/\text{cm}^2$  的上述电流密度。可以认为此性能是电荷注入类型元件(如此有机 EL 元件)的特性,在与无机 LED (发光二极管)的比较中,这样的特性可引起与有机 EL 元件操作寿命的相对较大问题,无机 LED 也是电荷注入元件和使用可比有机化合物更为强健的无机化合物半导体。

在从低分子量有机材料通过真空气相沉积法形成的有机层中,通过有机层的电流本质定义为电子和空穴在材料分子之间的跳跃传导。此外,当从化学方面观察分子时,它可描述为这样;将电子传输分子和一般为电中性分子的空穴传输分子重复经受一种过程,其中将电子传输和空穴传输分子转移为自由基阴离子态或自由基阳离子态,即,在这些分子之间重复在路易斯化学方面的氧化-还原反应。参考在有机 EL 元件的上述性能,即,要求更高的电流密度以达到更高的亮度,此性能表示在更高的频率下重复氧化-还原反应。显然地,有机分子的劣化速度与氧化-还原反应的频率,即,电流密度成比例。

为解决以上问题,日本未决公开专利申请 No. 11-329748 (相应的 U.S.专利 No.6, 107, 734)建议一种有机 EL 元件,通过中间导电层以串联连接多个有机发光层,关于中间导电层,描述了许多类型材料可以用于中间导层的形成,只要它们(中间导电层)能够注入空穴和电子到一个或其它主表面侧,和能够在层中保持大约的等电势。

然而,此 EL 元件具有如下问题。例如,在具有简单基体结构的显示设备中,在电压施加时的光发射区域应当仅限定到像素,即,夹层在阴极和阳极线之间的交叉区域,因此使得可以显示运动图象。然而,在上述情况下,其中在等于有机发光层区域的区域中基本上整体表面上形成具有基本等电势表面的中间导电层时,即,当也在不是由

阴极和阳极线夹层的交叉区域的区域中形成中间导电层时，可以在不是需要产生光发射的交叉区域的区域中产生光发射。

具体地，有在如下所有区域中产生光发射的可能性：阴极与中间导电层的相交区域，阳极与中间导电层的相交区域，和如果包含两个或多个中间导电层，在一个导电层和另一个导电层之间的相交区域。

因此，在日本未决公开专利申请 No. 11-329748 中描述每个像素的中间导电层不仅仅与相邻像素的中间导电层分离，而且与电源分离。此外，用于在具有简单基体结构的 EL 元件的像素中将中间导电层彼此分离的一个主意也描述于此公开文献中。如果层间绝缘膜预先形成和布置在大于  $1\mu\text{m}$  的层厚度和形式为尖锐节距图形，在突然改变形状层间绝缘膜存在下导电层可以自动分离，即使使用等同于用于有机材料沉积的荫罩(shadow mask)形成导电层。

然而，在此情况下，尽管应当不分离阴极，如果阴极的厚度仅为约  $0.1\mu\text{m}$  ( $100\text{nm}$ )，如在常规有机 EL 元件中那样，阴极可能被间层绝缘膜分离。为避免此问题，日本未决专利申请 No. 11-329748 教导了 In (铟)作为阴极材料在大厚度下的用途，因此防止阴极线的电分离，这是由于铟不容易引起由于结晶的问题(此问题一般称为“小丘”hillock)，即使在  $1\mu\text{m}$  或更大厚度下形成阴极。

然而在此另外的情况下，也不能避免整体降低的问题，这是由于 Al (铝)，它是常规和低成本的布线材料，不能用作阴极材料和也必须稳定地形成“具有大于  $1\mu\text{m}$  层厚度和间层突然改变形状的间层绝缘膜”。

此外，本发明的发明人也在日本专利申请 No. 2001-225847 号中提出另一种有机 EL 元件，含有至少两个构成常规有机 EL 元件的发光单元(在构成常规有机 EL 元件的所有元件中的组件，阴极和阳极除外)，和包含的发光单元彼此与用作等电势表面的透明层分离。

在此使用的“等电势”表示当施加电压时，透明层不能在层中的厚度方向和平面(侧)方向两者中显示基本的电势差异。换言之，尽管本发明人没有具体公开，它们暗示从导电材料，即，电阻率小于  $1.0 \times 10^2 \Omega$

cm 的任何材料构造等电势表面。

然而，如在以上讨论的日本未决公开专利申请 No.11-329748 中那样，如果使用具有高电导率(低电阻率)的上述材料分离两个或更多发光单元，由于在平面(侧)方向(平行于基材的方向)的电导率，可能难以确定要求的光发射区域。

实际上，如图 38B 所示，即使根据日本未决公开专利申请 No.11-329748 的方法，通过如下方式进行 EL 元件的制造：制造阴极 55 和阳极 52，两者的形式为宽度为 2mm 的条，和布置阴极 55 和阳极 52 使得它们以直角相交，因此产生相应于相交(交叉)区域的光发射区域，即，2 mm 正方形(□)，当含有等电势表面的区域 54 延伸到另一区域时，可在其它区域中引起不可预料的光发射。在 EL 元件中的不所需发射见图 38A 的照片。

为避免以上问题，如在日本专利申请 No.2001-225847 实施例中公开的那样，本发明人必须使用含有成图形开启部分的荫罩(2 mm 正方形图形； □) 形成等电势表面，开启部分相应于所需的光发射区域，因此仅在所需的发射层中选择性形成等电势表面。然而，在此方法中，难以仅在所需的像素中达到选择性发射，这是由于显示设备必须在约 0.1 mm 或更小的像素长度和上距(在每个像素之间)下制造。

关于改进 EL 元件大量制造的制造率，荫罩的经常改变和精确布置操作不是所需的，这是由于它引起产量的极大降低。

#### 发明概述

考虑到常规有机电致发光(EL)元件中的以上问题，本发明提供一种有机 EL 元件，该元件可有效和稳定地提供在更高亮度下达到长操作寿命与光发射的元件结构，它们不能在常规 EL 元件中达到。在这样有机电致发光(EL)元件的制造中，夹层在阴极和阳极之间的，两个或多个发光单元(主要由有机材料形成)的形成，和本发明新引入的电荷产生层的形成期间，不需要用于确定沉积区域的荫罩的频繁交换和精确布置。也不需要突然改变的形状中层间绝缘膜的形成，其具有引起阴极线分开的危险，因此使得能够提高制造率和简化制造简单矩



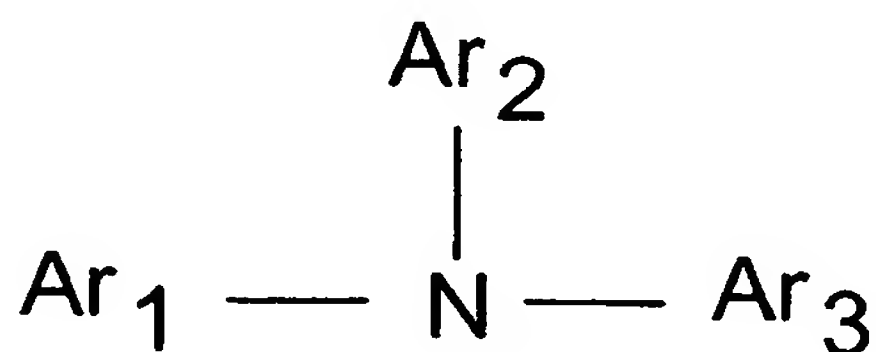
阵类型(simple matrix-type)显示元件的工艺等等。根据本发明的方面,提供一种有机电致发光元件,包括在阴极和与该阴极相对的阳极之间提供的至少两个发光单元,每个该发光单元包括至少一个发光层。发光单元彼此由至少一个电荷产生层分隔,电荷产生层构成电阻率不小于  $1.0 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$  的电绝缘层。

希望电荷产生层构成电阻率不小于  $1.0 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$  的电绝缘层。

希望电荷产生层包括至少一个从两种不同材料形成的层叠和混合层。在两种材料之间的氧化-还原反应时形成包括自由基阳离子和自由基阴离子的电荷转移配合物,当向该元件施加电压时,将自由基阳离子状态和自由基阴离子状态分别转移到阴极方向和阳极方向,使得将空穴注入位于电荷产生层阴极侧和与其相邻的发光单元中,将电子注入位于电荷产生层阳极侧和与其相邻的发光单元中。

希望电荷产生层包括一种层叠和混合层,该层叠和混合层包括:电离电位小于  $5.7\text{eV}$  和具有空穴传输性能或给电子性能的有机化合物;能够通过其与该有机化合物的氧化-还原反应形成电荷转移配合物的无机和有机材料。电荷产生层包含在该有机化合物和一种无机和有机材料之间的氧化-还原反应时形成的电荷转移配合物。

有机化合物可包括芳胺化合物,其中芳胺化合物由如下通式(I)表示:



其中  $\text{Ar}_1$ ,  $\text{Ar}_2$  和  $\text{Ar}_3$  每个独立地表示可具有取代基的芳族烃基团。

希望有机化合物包括玻璃化转变温度不低于  $90^\circ\text{C}$  的芳胺。

芳胺包括如下物质的一种:  $\alpha$ -NPD, 2-TNATA, 螺-TAD, 和螺

-NPB。

无机材料可以是金属氧化物。

无机材料可以是金属卤化物。

金属氧化物可以是五氧化二钒和七氧化二铼。

无机材料可以由如下方法的一种沉积：电阻加热气相沉积法，电子束气相沉积法和激光束气相沉积法。

无机材料可以由溅射方法沉积。用于溅射方法的溅射装置是对向靶的溅射系统，该系统包括一对相距一定距离的对向靶，能够向每个靶的前周边区域反射电子的反射电极，和能够在每个靶周边部分附近形成平行磁场的磁场产生设备，该磁场具有平行于靶周边部分的部分。

有机材料可包括至少一个氟作为取代基，和具有电子注入性能和电子接收性能的至少一种。

有机材料可包括至少一个氟基作为取代基，和具有电子注入性能和电子接收性能的至少一种。

有机材料可以是四氟-四氰基醌二甲烷(4F-TCNQ)。

发光单元包括，作为位于该电荷产生层阳极上和与其相邻的层，含有混合物的电子注入层，混合物包括有机化合物和用作给电子掺杂剂的金属。

给电子掺杂剂可包括至少一种选自碱金属、碱土金属和稀土金属的金属。

可以 0.1-10 的摩尔比提供给电子掺杂剂的金属，相对于在该电子注入层中的该有机化合物。

发光单元可包括，作为位于该电荷产生层阳极侧并与其相邻的层，厚度不大于 5nm 从选自碱金属、碱土金属和稀土金属的金属形成的金属层。构成层的金属扩散入相邻的电子传输层中以与电子传输有机材料反应。由于扩散，形成由混合物组成的电子注入层，混合物包括电子传输有机材料和用作给电子掺杂剂的金属。

发光单元可包括，作为位于该电荷产生层阳极侧并与其相邻的层，包括有机金属配合物化合物的层，该配合物化合物包括选自如下的至



少一种金属离子：碱金属离子，碱土金属离子和稀土金属离子，和反应产生层，当在构成层的有机金属配合物上沉积热还原性的金属时，由原位还原反应形成该反应产生层，热还原性金属可在真空中将该有机金属配合物中的金属离子还原成金属。

发光单元可包括，作为位于该电荷产生层阳极侧并与其相邻的层，包括无机化合物的层，该无机化合物包括选自如下的至少一种金属离子：碱金属离子，碱土金属离子和稀土金属离子，和反应产生层，当在构成层的无机化合物上沉积热还原性的金属时，由原位还原反应形成该反应产生层，热还原性金属可在真空中将无机化合物中的金属离子还原成金属。

希望热还原性金属包括选自如下的至少一种：铝、镓、硅、钛和钨。

发光单元可包括一种结构，作为位于该电荷产生层阳极侧并与其相邻的层，其中形成包括有机化合物和给电子掺杂剂的混合物层，其后，当在包含选自碱金属离子、碱土金属离子和稀土金属离子的至少一种金属离子的有机金属配合物化合物上沉积热还原性的金属时，由原位还原反应形成反应产生层，热还原性金属可在真空中将碱金属离子、碱土金属离子或稀土金属离子还原成金属。

发光单元可包括一种结构，作为位于该电荷产生层阳极侧并与其相邻的层，其中形成包括有机化合物和给电子掺杂剂的混合物层，其后，当在包含选自碱金属离子、碱土金属离子和稀土金属离子的至少一种金属离子的无机化合物上沉积热还原性的金属时，由原位还原反应形成反应产生层，热还原性金属可在真空中将碱金属离子、碱土金属离子或稀土金属离子还原成金属。

发光单元可包括，作为位于该电荷产生层阴极侧并与其相邻的层，包括有机化合物和电子接收化合物的混合物的空穴注入层，电子接收化合物在路易斯酸化学方面具有能够氧化该有机化合物的性能。

可以 0.01-10 的摩尔比提供在该空穴注入层中在路易斯酸化学方面具有能够氧化有机化合物的性能的电子接收化合物，相对于有机化

合物。

发光单元可包括,作为位于该电荷产生层阴极侧并与其相邻的层,包括电子接收化合物和厚度不大于 30nm 的空穴注入层。

发光单元每个可具有不同的发射光谱。

由于来自每个发光单元的不同光的叠加,有机电致发光元件可发射白色光。

至少一个发光单元可包括含有磷光材料的发光层。

在每个发光单元中,希望从发光位置到光反射金属电极的光程长度是四分之一光波长的奇数倍。

通过在真空中加热可蒸发材料以将一种蒸发和升华的材料沉积到基材上,而在基材上形成包括该发光单元,该电荷产生层,和电极层的所有层。在基材上沉积该一种蒸发和升华的材料时,在其平面的一个方向上传送基材,沉积区域开放在基材的下表面上;在传送基材的下方位位置中提供包含可蒸发材料的容器,可蒸发材料具有覆盖沉积区域的沉积宽度,沉积区域可在垂直于基材传送方向的方向上延伸;加热该容器以进行蒸发和升华之一以沉积在容器中提供的可蒸发材料。

希望夹层在阴极和阳极之间的,发光单元和电荷产生层的结合厚度大于 1,000nm (1  $\mu$ m)。

希望有机电致发光元件在大于 25 伏的驱动电压下操作。

希望光可以从有机电致发光元件的光产生部位,在唯一方向上通过,该唯一方向是阳极方向和阴极方向之一,其中在该唯一方向反方向上前进的光由光吸收介质吸收,其中,在每个发光单元中,去除光干扰效应使得从该发光层的发光部位到光反射金属电极的光程长度调节基本不需要。

希望从有机电致发光元件中光产生部位,在一个方向上前进的光由扩散反射介质扩散地反射,该一个方向是阳极方向和阴极方向之一,其中,在每个发光单元中,去光干扰效应使得从该发光层的发光部位到光反射金属电极的光程长度调节基本不需要。

附图简述

图 1 是显示现有技术有机 EL 元件光发射机理的简图;

图 2 是显示根据本发明有机 EL 元件光发射机理的简图;

图 3 是显示根据本发明的元件, 在含有层叠层结构的电荷产生层中, 当施加电压时, 电荷转移配合物形成和电子和空穴转移的简图;

图 4 是显示根据本发明的元件, 在含有混合层结构的电荷产生层中, 当施加电压时, 电荷转移配合物形成和电子和空穴转移的简图;

图 5 是在单层或芳胺化合物和五氧化二钒混合层中获得的吸收光谱的图;

图 6 是在单层或 2-TNATA 和 4F-TCNQ 混合层中获得的吸收光谱的图;

图 7 是在单层或  $\alpha$ -NPD 和七氧化二铈混合层中获得的吸收光谱的图;

图 8 是说明根据本发明有机 EL 元件层叠结构的简要横截面图;

图 9 是说明在参考例 1 中制造的有机 EL 元件层叠结构的简要横截面图;

图 10A 显示在其上涂敷透明阳极的玻璃基材;

图 10B 显示用于有机层形成的金属掩模的构造;

图 10C 显示用于阴极形成的金属掩模的构造;

图 10D 显示说明有机 EL 元件构造的简图;

图 11 是说明在参考例 2 中制造的有机 EL 元件层叠结构的简要横截面图;

图 12 是说明在参考例 3 中制造的有机 EL 元件层叠结构的简要横截面图;

图 13 是说明在实施例 1 中制造的有机 EL 元件层叠结构的简要横截面图;

图 14 是说明在实施例 2 中制造的有机 EL 元件层叠结构的简要横截面图;

图 15 是说明在实施例 3 中制造的有机 EL 元件层叠结构的简要横截面图;

图 16 是在参考例 1, 和实施例 1 和 4 中获得的发射光谱的图;

图 17 是在参考例 2 和 3, 和实施例 3 中获得的发射光谱的图;

图 18 是说明在实施例 4 中制造的有机 EL 元件层叠结构的简要横截面图;

图 19 是在实施例 4 中制造的三种 EL 元件的发射光谱图;

图 20 是在实施例 5 中制造的三种 EL 元件的发射光谱图;

图 21 是在参考例 1, 和实施例 1 和 2 中制造的有机 EL 元件的亮度-电压曲线图;

图 22 是在参考例 1, 和实施例 1 和 2 中制造的有机 EL 元件的电流密度-电压曲线图;

图 23 是在参考例 1, 和实施例 1 和 2 中制造的有机 EL 元件的电流效率-电流密度曲线图;

图 24 是在参考例 2 和 3, 和实施例 3 中制造的有机 EL 元件的亮度-电压曲线图;

图 25 是在参考例 2 和 3, 和实施例 3 中制造的有机 EL 元件的电流密度-电压曲线图;

图 26 是在参考例 2 和 3, 和实施例 3 中制造的有机 EL 元件的电流效率-电流密度曲线图;

图 27 是在实施例 4 中制造的三种有机 EL 元件的亮度-电压曲线图;

图 28 是在实施例 4 中制造的三种有机 EL 元件的电流密度-电压曲线图;

图 29 是在实施例 4 中制造的三种有机 EL 元件的电流效率-电流密度曲线图;

图 30 是在实施例 5 中制造的三种有机 EL 元件的亮度-电压曲线图;

图 31 是在实施例 5 中制造的三种有机 EL 元件的电流密度-电压曲线图;

图 32 是在实施例 5 中制造的三种有机 EL 元件的电流效率-电流密



度曲线图;

图 33 是显示含有用于电阻率评价的夹层结构的元件的平面图;

图 34 是显示含有用于电阻率评价的夹层结构的元件的横截面图;

图 35 是显示含有用于电阻率评价的共面布置结构的元件的平面图;

图 36 是显示含有用于电阻率评价的共面布置结构的元件的横截面图;

图 37 是用于计算测试例中确定的电阻率的电场-电流密度的图;

图 38A 是显示在日本专利申请 No. 2001-225847 中描述的有机 EL 元件中发射状态的照片;

图 38B 是说明有机 EL 元件层叠结构的简要横截面图;

图 39A 是显示在实施例 3 中制造的有机 EL 元件发射状态的照片;

图 39B 是说明在实施例 3 中制造的有机 EL 元件层叠结构的简要横截面图;

图 40 是显示在  $V_2O_5$  和  $\alpha$ -NPD 共沉积层混合比(摩尔分数), 和电阻率之间关系的图;

图 41 是说明在实施例 6 中制造的有机 EL 元件层叠结构的简要横截面图;

图 42 是在在实施例 6 中制造的有机 EL 元件和常规元件的亮度-电压曲线图;

图 43 是在在实施例 6 中制造的有机 EL 元件和常规元件的电流密度-电压曲线图;

图 44 是在在实施例 6 中制造的有机 EL 元件和常规元件的电流效率-电流密度曲线图; 和

图 45 是在在实施例 6 中制造的有机 EL 元件和常规元件的光视效率-亮度曲线图。

### 具体实施方式

本发明的发明人进行深入的研究用于解决上述问题, 如发现可以



达到解决方案, 条件是在阴极和与阴极相对的阴极之间夹层两个或多个层叠发光单元, 和每个发光单元由电阻率至少为  $1.0 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ , 优选地至少  $1.0 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$  的电荷产生层分隔。以下, 具有这样电阻率的性能缩写为“电绝缘”。

当在具有上述结构的 EL 元件中的阴极和阳极之间施加一定水平的电压时, 仅有位于阴极和阳极交叉区域中两个或多个发光单元可以连接好像串联连接, 因此它们可以同时发光。由于此同时发射, 使用 EL 元件, 可以达到不能在任何常规 EL 元件中获得的高量子效率或电流效率。

如上所述, 根据本发明, 发光单元在整个电荷产生层中连接“好像串联连接”。发光单元的这样串联连接表示当将一定水平的电压施加到 EL 元件上时, 每个电荷产生层可在元件的阴极方向上注入空穴, 因此起在阳极方向上注入电子的作用, 由于电子和空穴两者的注入, 尽管从电绝缘层形成夹在阳极与阴极间的所有的层(发光单元和电荷产生层), 两个或多个发光单元可就如它们在电路中串联电连接那样起作用。

换言之, 根据本发明的有机 EL 元件在于有机 EL 元件包括夹层在阴极和与阴极相对的阳极之间的两个或多个发光单元, 每个发光单元含有至少一个发光层, 其中发光单元由至少一个电荷产生层彼此分隔, 电荷产生层是电阻率至少  $1.0 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ , 优选地至少  $1.0 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$  的电绝缘层。

此外, 用于构成每个发光单元的层形成的材料相应于夹层在常规 EL 元件中阴极和阳极之间的组件, 因此其中形成的所有层是电阻率不小于  $1.0 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$  的电绝缘层。

“发光单元”表示含有层结构的 EL 元件的组件, 层结构包括至少一个包括有机化合物的发光层即, 省略了阳极和阴极的常规有机 EL 元件的组件。

此外, “电荷产生层”表示电阻率不小于  $1.0 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ , 优选地至少  $1.0 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$  的电绝缘层, 如上所述, 表示在施加电压时能够

对于元件阳极方向注入电子以及对于元件阴极方向注入空穴的层。

在本发明的有机 EL 元件中，电荷产生层优选地包括从两种不同材料形成的层叠或混合层。在这两种材料之间的氧化-还原反应时形成包括自由基阳离子和自由基阴离子的电荷转移配合物。当向 EL 元件施加电压时，将电荷转移配合物中的自由基阳离子状态(空穴)和自由基阴离子状态(电子)分别转移到阴极方向和阳极方向，使得将空穴注入位于电荷产生层阴极侧并与其相邻的发光单元中，和将电子注入位于电荷产生层阳极侧并与其相邻的发光单元中。

此外，在本发明的有机 EL 元件中，电荷产生层优选地包括层叠或混合层，它含有如下组分：

该电荷产生层包含在该有机化合物和一种无机和有机材料之间的氧化-还原反应时形成的电荷转移配合物

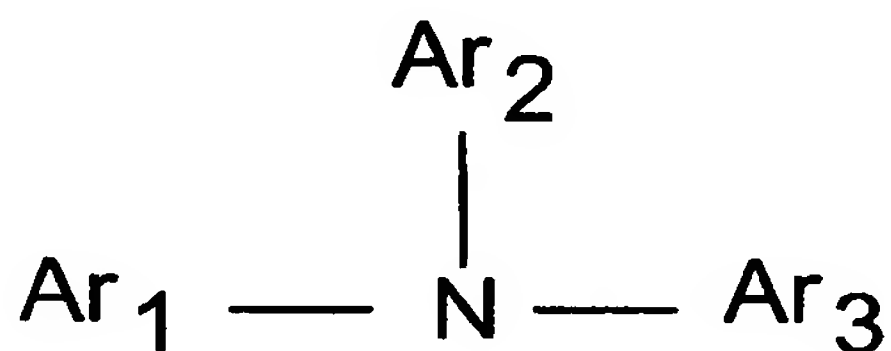
(a)电离电位小于 5.7eV 和具有空穴传输性能或给电子性能的有机化合物；和

(b)能够通过其与有机化合物(a)的氧化-还原反应形成电荷转移配合物的无机和有机材料；和

在组分(a)和(b)之间的氧化-还原反应时形成的电荷转移配合物包含在电荷产生层中。

此外，为从一般具有给电子性能的有机化合物容易地获得自由基阳离子状态，最好有机化合物的电离电位小于 5.7 eV。如果用作组分(a)的有机化合物的电离电位是 5.7 eV 或更大，难以在有机化合物和用作组分(b)的化合物之间引起氧化-还原反应，结果是难以制造当应用本发明时要求的电荷转移配合物。

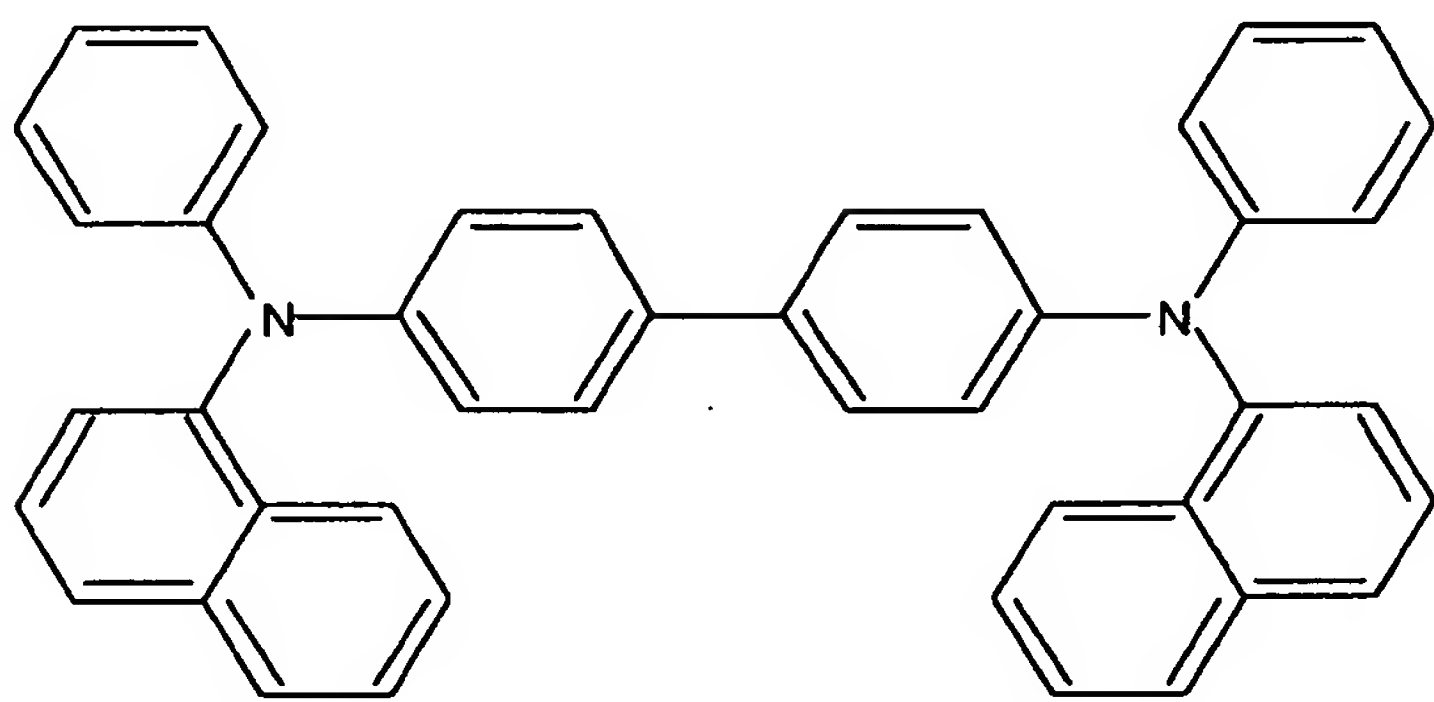
更特别地，用作组分(a)的有机化合物优选地是芳胺化合物，和芳胺化合物优选地由如下通式(I)表示：



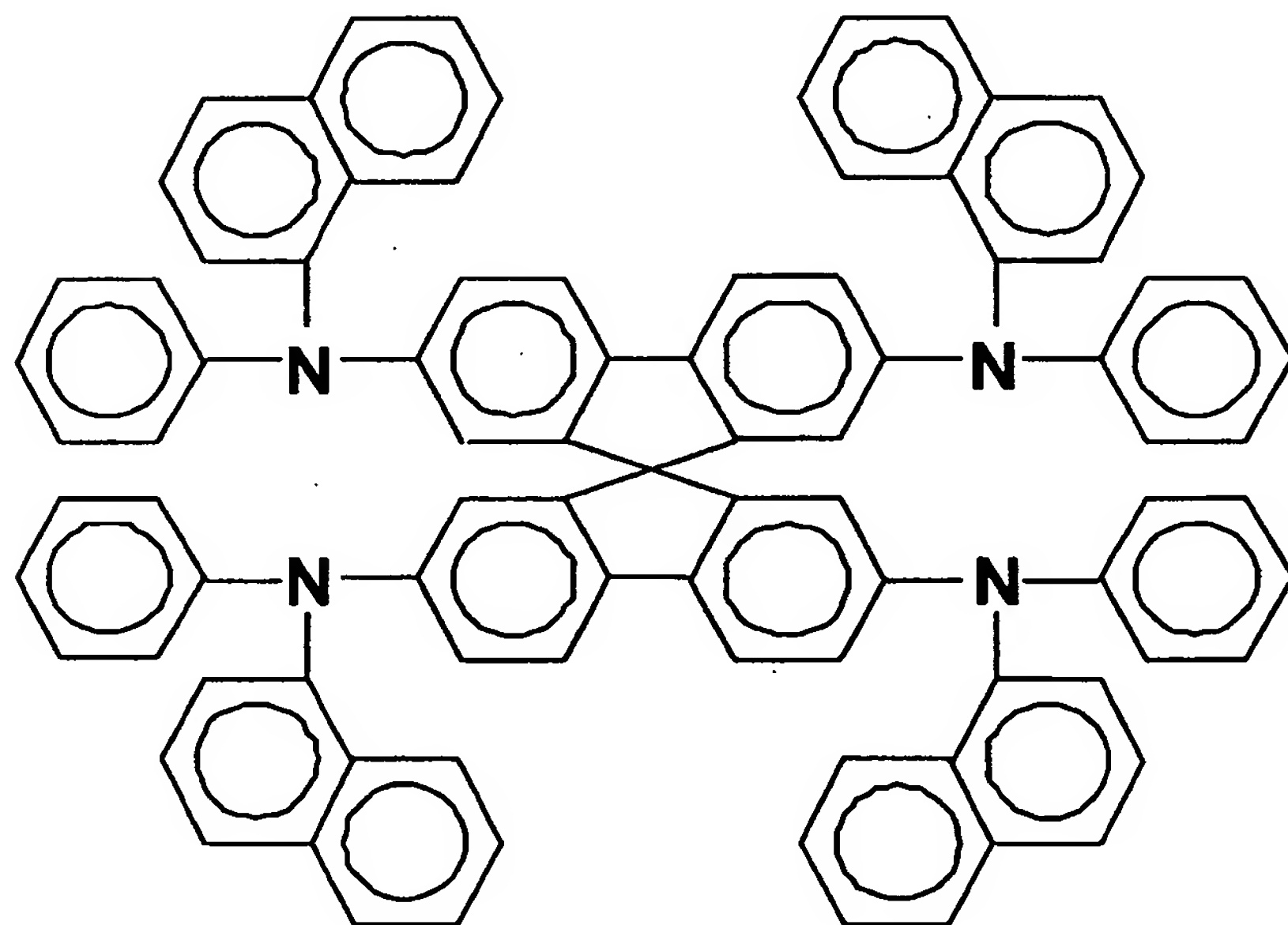
其中 Ar1, Ar2 和 Ar3 每个独立地表示可具有取代基的烃基。

芳胺化合物的例子并不限于, 但优选地包括, 例如, 在如下文献中公开的芳胺化合物: 日本未决公开专利申请 No. 6-25659, 6-203963, 6-215874, 7-145116, 7-224012, 7-157473, 8-48656, 7-126226, 7-188130, 8-40995, 8-40996, 8-40997, 7-126225, 7-101911 和 7-97355。合适芳胺化合物的典型包括 N, N, N', N'-四苯基-4, 4'-二氨基联苯, N, N'-二苯基-N, N'-二(3-甲基苯基)-4, 4'-二氨基联苯, 2, 2-双(4-二-对甲苯基氨基苯基)丙烷, N, N, N', N'-四-对甲苯基-4, 4'-二氨基联苯, 双(4-二-对甲苯基氨基苯基)苯基甲烷, N, N'-二苯基-N, N'-二(4-甲氧基苯基)-4, 4'-二氨基联苯, N, N, N', N'-四苯基-4, 4'-二氨基二苯醚, 4, 4'-双(二苯基氨基)四联苯(quadriphenyl), 4-N, N-二苯基氨基-(2-二苯基乙烯基)苯, 3-甲氧基-4'-N, N-二苯基氨基芪(stilbenzene), N-苯基吡啶, 1, 1-双(4-二-对三氨基苯基)环己烷, 1, 1-双(4-二-对三氨基苯基)-4-苯基环己烷, 双(4-二甲基氨基-2-甲基苯基)苯基甲烷, N, N, N-三(对甲苯基)胺, 4-(二-对甲苯基氨基)-4'-[4-(二-对甲苯基氨基)苯乙烯基]芪, N, N, N', N'-四苯基-4, 4'-二氨基联苯 N-苯基吡啶, 4, 4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯, 4, 4''-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]对三联苯, 4, 4'-双[N-(3-萘基)-N-苯基氨基]联苯, 1, 5-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]萘, 4, 4'-双[N-(9-蒽基)-N-苯基氨基]联苯, 4, 4''-双[N-(1-蒽基)-N-苯基氨基]对三联苯, 4, 4'-双[N-(2-苯蒽基)-N-苯基氨基]联苯, 4, 4'-双[N-(8-荧蒽基)-N-苯基氨基]联苯, 4, 4'-双[N-(2-苊基)-N-苯基氨基]联苯, 4, 4'-双[N-(2-菲基)-N-苯基氨基]联苯, 4, 4'-双[N-(1-蔻基)-N-苯基氨基]联苯, 2, 6-双(二-对甲苯基氨基)萘, 2, 6-双[二-(1-萘基)氨基]萘, 2, 6-双[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]萘, 4, 4''-双[N, N-二(2-萘基)氨基]三联苯, 4, 4'-双{N-苯基-N-[4-(1-萘基)]

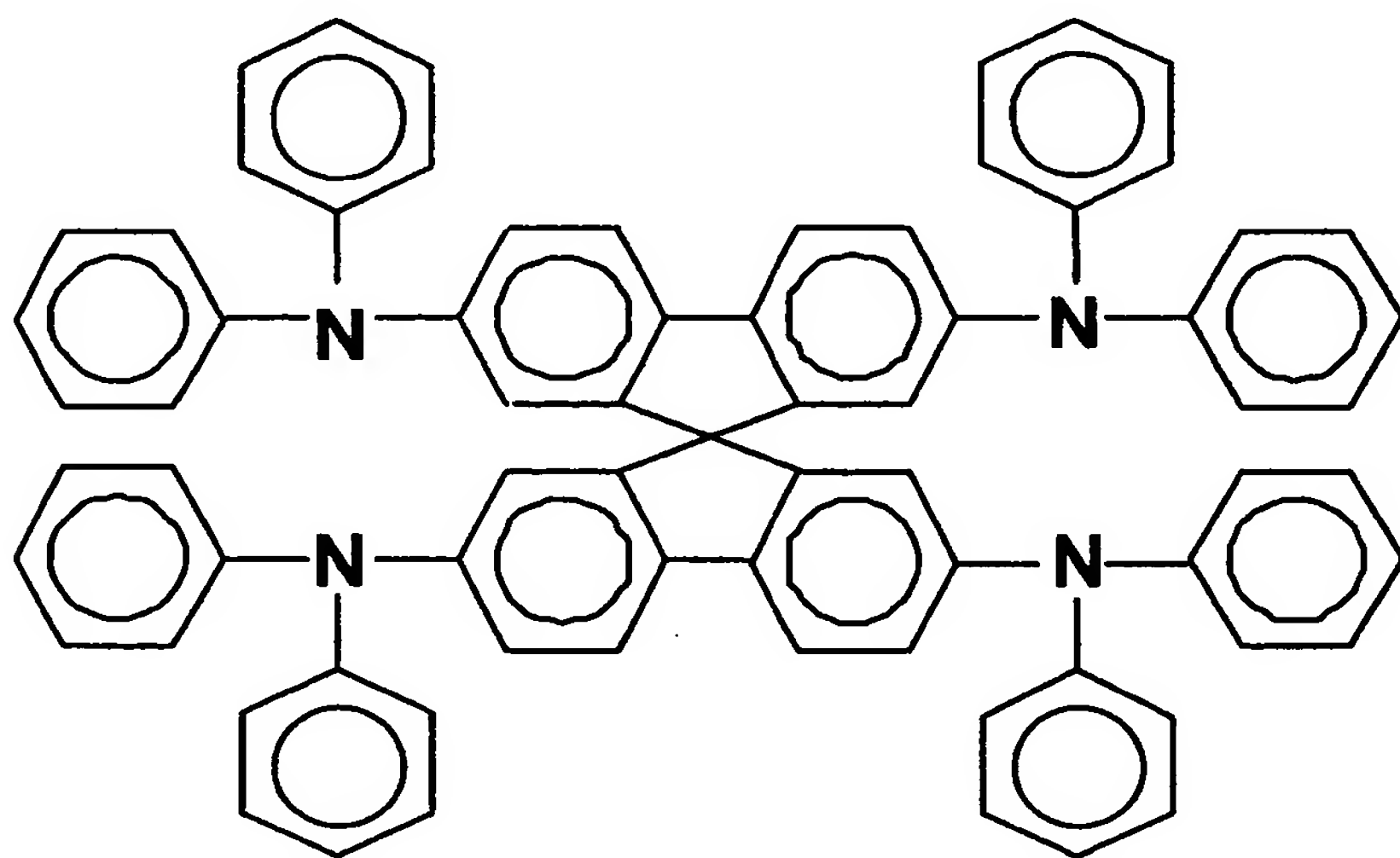
苯基]氨基}联苯, 4, 4'-双[N-苯基-N-(2-萘基)氨基]联苯, 2, 6-双[N, N-二(2-萘基)氨基]芴, 4, 4''-双(N, N-二-对甲苯基氨基)三联苯, 双(N-1-萘基)(N-2-萘基)胺, 4, 4'-双[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯 ( $\alpha$ -NPD), 由如下结构式表示:



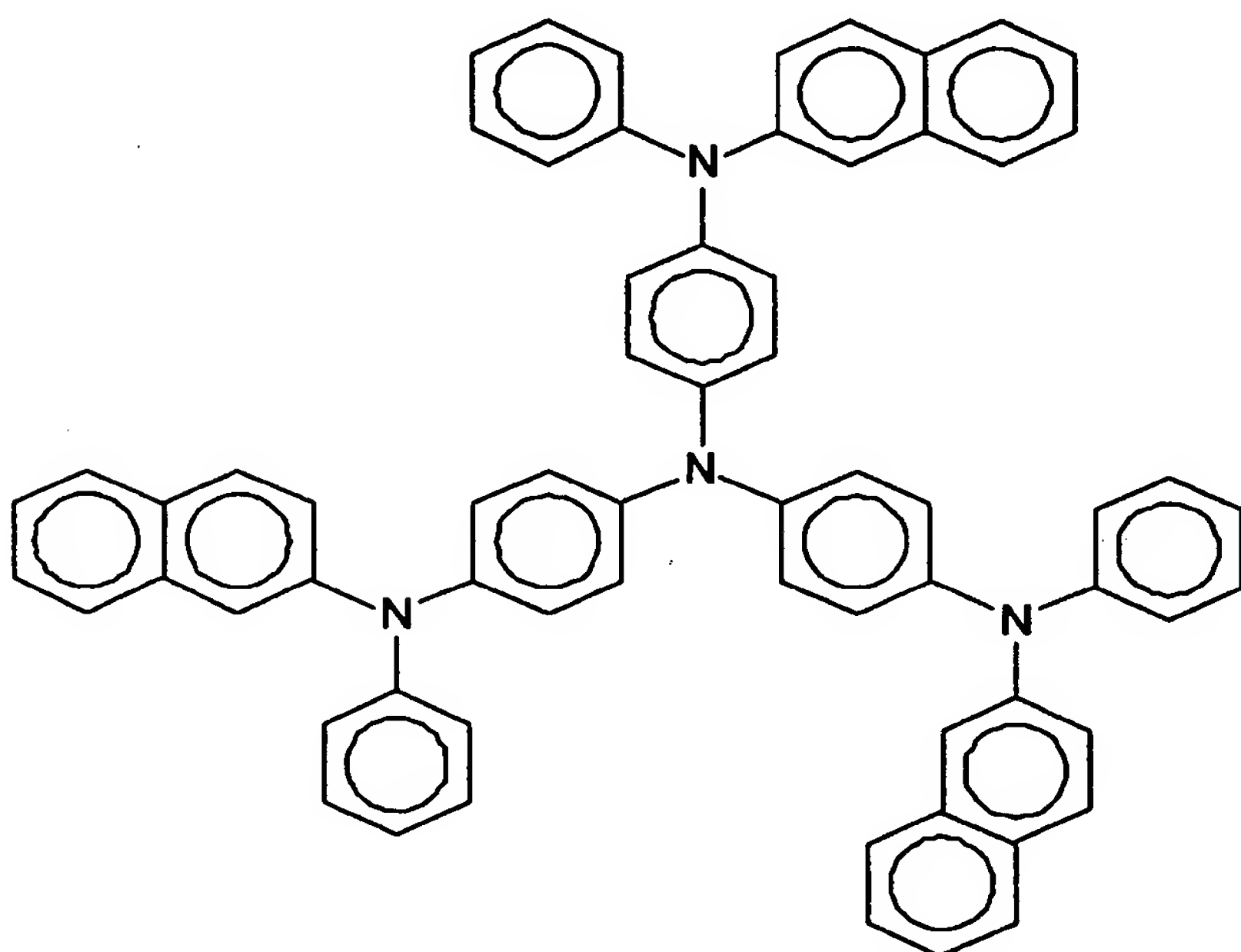
由如下结构式表示的螺-NPD:



由如下结构式表示的螺-TAD:



由如下结构式表示的 2-TNATA:



等等。

此外，可以合适地使用用于常规有机 EL 元件制造的任何公知的芳胺化合物。

此外，关于增加元件的耐热性，优选此使用的芳胺化合物是玻璃化转变温度不低于 90℃ 的芳胺化合物。

在以上列举的许多芳胺化合物中， $\alpha$ -NPD，螺-NPB，螺-TAD 和 2-TNATA 是合适芳胺的典型例子，这是由于它们的玻璃化转变温度不



低于 90℃。

在本发明的有机 EL 元件中，如果从包括两种不同材料的层叠材料构造电荷产生层，构成层叠材料的一种材料可以是有机材料，它在相邻于电荷产生层的发光单元中构成空穴传输层。此外，在这样的情况下，优选地从用作组分(a)的芳胺化合物构造空穴传输层。

进一步参考附图描述本发明。

如上所述，根据本发明的有机 EL 元件的特征在于元件包括阳极/多个发光单元(包括至少一个发光层，主要由有机材料构成和一般具有两个或多个层的层叠结构)/阴极。在阳极和阴极之间提供多个发光单元，每个发光单元由电阻率或比电阻不小于  $1.0 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ ，优选地不小于  $1.0 \times 10^5 \Omega \text{cm}$  的电绝缘电荷产生层分隔。

如图 1 所示，现有技术有机 EL 元件具有这样一种结构，其中在电极之间夹层单个发光单元，并将电子(e-)从阴极侧注入单元中，同时将空穴(h+)从阳极侧注入单元中使得电子和空穴在单元中再结合，因此产生激发态以引起光发射。

相对地，在根据本发明的有机 EL 元件中，如图 2 所示，电子和空穴的再结合可以在多个发光单元中进行，每个单元由电荷产生层分隔，和因此可以在电极之间产生多个光发射。

在本发明的有机 EL 元件中，电阻率不小于  $1.0 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ ，优选地不小于  $1.0 \times 10^5 \Omega \text{cm}$  的电绝缘材料用作形成电荷产生层的材料。此外，一般情况下，电荷产生层优选地是可见光透过率不小于 50% 的层。透过率小于 50% 时，由于在单元中产生的光在它通过电荷产生层的传输期间被吸收，即使元件含有多个发光单元，也不能提供期望的量子效率(电流效率)。

此外，无机材料和有机材料两者可用作形成电荷产生层的材料，条件是使用的材料具有上述的特定电阻率。然而，本发明电荷产生层的合适构造，如上所述，包括从两种不同材料形成的层叠或混合层。在这两种材料之间的氧化-还原反应时，在电荷产生层中形成包括自由基阳离子和自由基阳离子的电荷转移配合物。由于当施加电压时，电

荷转移配合物中的自由基阳离子状态和自由基阴离子状态分别向阴极方向和阳极方向移动，电荷产生层可在相邻阴极侧上的层的发光单元中注入空穴和也可在相邻阳极侧上的层的发光单元中注入电子。

如上所述，本发明元件中的电荷产生层优选地是从如下物质形成的层叠材料或混合层：芳胺化合物如组分(a)和物质，如组分(b)，它可以是无机物质或有机物质，能够在与芳胺化合物的氧化-还原反应时形成电荷转移配合物。

图 3 是显示在施加电压时如下情况的简图：在电荷产生层中的电荷转移配合物形成，电荷产生层是包括上述组分(a)和(b)的层叠材料，和电子和空穴在电荷产生层中的转移。

此外，图 4 是显示在施加电压时，电荷产生层中电荷转移配合物形成和电子和空穴转移的简图，电荷产生层是包括以上组分(a)和(b)的混合层。

此外，可以通过使用光谱分析确认构成电荷产生层的两种化合物是否可形成电荷转移配合物。例如，当检验两种化合物时，可以确认在单独的使用中，每种化合物并不在 800-2,000nm 的近红外区域中显示吸收峰，然而，如果它们用作混合物，层可在 800-2,000nm 的近红外区域中显示吸收峰，即，确认的吸收峰清楚地教导在两种化合物之间电子转移的存在(或证明)。

图 5 显示在如下每种芳胺化合物：2-TNATA， $\alpha$ -NPD，螺-TAD 和螺-NPB，和  $V_2O_5$  (五氧化二钒)单独使用中获得的吸收光谱，和在每种芳胺化合物和五氧化二钒的混合层中获得的吸收光谱。如可以从图 5 的图理解的那样，当它们单独使用时，芳胺化合物和五氧化二钒每种不能在 800-2,000nm 的近红外区域中显示峰，但是，如果它们以包括芳胺化合物和五氧化二钒的混合层形式使用，该层可在 800-2,000nm 的近红外区域中显示峰，从中可以确认电荷转移配合物的形成。

图 6 显示当它们以单个层或混合层的形式使用时，获得的 2-TNATA 和 4F-TCNQ 的吸收光谱，图 7 显示  $\alpha$ -NPD 和  $Re_2O_7$  (七氧化二铼)混合层中获得的吸收光谱。

本发明的发明人可以从图 5-7 所示的每个混合层的吸收光谱观察到在由电子转移引起的反应时，在近 IR 区域(800 至 2,000 nm)中产生新的第三种吸收光谱，第三吸收光谱不是由于一种单独物质的光谱与另一种单独物质的光谱的结合获得的简单堆积光谱曲线。本发明人研究和发现在施加电压时，在混合层中产生的化学反应是保证电荷转移的重要因素。

当层叠两种化合物(或层)时，容易认为可在两个层之间的界面表面中产生化学反应。因此，实际情况是当通过两种化合物的层叠形成层时，可以在电荷产生层中获得希望和所需的性能。

在本发明中，术语“发光单元”，如以上解释的那样，表示排除阳极和阴极的“常规有机 EL 元件的组件”。

“常规有机 EL 元件的组件”包括，例如，(阳极)/发光层/(阴极)，(阳极)/空穴传输层/发光层/(阴极)，(阳极)/空穴传输层/发光层/电子传输层/(阴极)，(阳极)/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子传输层/(阴极)等。

在根据本发明的有机 EL 元件中，发光单元可含有任何层叠材料结构，条件是层叠材料结构满足如下要求：每个发光单元由电绝缘电荷产生层分隔和存在多个发光单元。此外，用于发光层，空穴传输层，空穴注入层，电子传输层，电子注入层等形成的材料并不限于任何特定的材料和可以是用于这些层形成的任何常规材料。

此外，可以加入到发光层中的光发射或发光材料也不限于特定的材料，和可以是任何公知的材料，它们包括，例如，很多种荧光材料和磷光材料。

一般情况下，具有低功函数的金属或包含这样低功函数金属的金属合金，金属氧化物等主要用作阴极材料。具体地，阴极材料包括，例如，金属的单体，例如，碱金属如 Li 等，碱土金属如 Mg, Ca 等，稀土金属如 Eu 等，和这些金属和 Al, Ag, In 等的合金。此外，在由本发明人在日本未决公开专利申请 No. 10-270171 和 2001-102175 中建议的元件构造中，其中在阴极和有机层之间的界面表面中使用金属掺杂的有机层，任何导电材料可以用作阴极材料。在此构造中，阴极



材料的选择并不由性能如所选择材料的功函数限制。

此外, 如果使用由本发明人在他们的日本未决公开专利申请 No. 11-233262 和 2000-182774 中公开的技术, 从包含碱金属离子, 碱土金属离子和稀土金属离子的至少一种的有机金属配合物化合物构造相邻阴极的有机层时, 能够在真空中将包含在配合物化合物中的金属离子还原成相应金属的金属, 例如, 热还原性的金属如 Al, Zr, Ti, Si 等, 或包括这些金属的合金可以用作阴极材料。在这些金属中, 考虑到它的容易气相沉积, 高光反射比和化学稳定性, 一般和广泛用作布线材料的铝(Al)特别优选地作为阴极材料。

相似地, 阳极材料并不限于特定的材料。例如, 透明导电材料如 ITO (氧化铟锡), IZO (氧化铟锌)等可以用作阳极材料。

此外, 假定采用溅射方法使用在日本专利申请 No. 2001-142672 中建议的工艺形成 ITO 涂层以避免有机层中的损害, 如果在日本未决公开专利申请 No. 10-270171 中描述的金属掺杂有机层以上述方式用作电子注入层, 透明导电材料如上述 ITO 和 IZO 可以用作阴极材料。因此, 可以通过将阴极和阳极两者形成为透明电极而制造透明发光元件, 这是由于有机层和电荷产生层也是透明的。或者, 与上述通用有机 EL 元件的结构相反, 如果从任何金属材料形成阳极和阴极形成为透明电极, 可以提供元件结构, 其中可以将发出的光从元件的层叠层侧, 不是从元件的基材侧发射。

另外, 形成各层的步骤顺序并不限于任何特定的顺序。即, 各层形成可以不总是从元件的阳极侧开始, 可以从元件的阴极侧形成各层。

在本发明的有机 EL 元件中, 用于阴极和阳极形成的材料类型或用于形成相邻这些电极的电荷注入层的方法可以是基于广泛用于常规 EL 元件的公知技术, 条件是在相对的阴极和阳极之间包含两个或多个发光单元和每个发光单元由电阻率不小于  $1.0 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ , 优选地不小于  $1.0 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$  的电荷产生层分隔。

考虑到如下显著不同的特征, 含有新颖元件结构的本发明有机 EL 元件可区别于常规有机 EL 元件。



首先, 在本发明的有机 EL 元件中, 理论限制并不适用于元件的量子效率, 而在常规 EL 元件中, 简单地在外部电路中确定的量子效率上限, 它是光子(数目)/秒对电子(数目)/秒的比例, 在理论上是 1 (=100%)。这是由于图 2 所示的空穴(h+)注入表示作为从有机层价带(或 HOMO, 最高占据分子轨道)抽出电子作用产生自由基阳离子, 和因此将从构成相邻阴极侧上电荷产生层的层的有机层价带抽出的电子注入构成相邻阳极侧的层的有机层的电子传导带(或 LUMO, 最低未占据分子轨道), 因此产生发光激发态。即, 抽出的电子再次用于发光激发态的形成。

相应的, 在本发明的有机 EL 元件中, 其量子效率计算为由电荷产生层分隔的每个发光单元的量子效率总和, 其中量子效率定义为通过每个发光单元的电子(表观数目)/秒对从每个发光单元发出的光子(数目)/秒的比例, 因此量子效率没有上限。

即, 尽管它具有与常规元件相同的线路结构, 其中多个 EL 元件由金属布线串联连接, 本发明的有机 EL 元件仍然可以操作为能够仅从阴极和阳极交叉区域发射光的平面和薄膜成形发光元件, 如在常规有机 EL 元件中那样, 这是由于本发明的元件含有电荷产生层, 电荷产生层含有非常薄和透明的层结构且电荷产生层从 (电)绝缘层构成, 绝缘层的电阻率基本与有机层的电阻率相同。

尽管本发明的有机 EL 元件除电极外, 可以仅由电阻率不小于  $1.0 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ , 优选地不小于  $1.0 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$  的绝缘材料构成, 有机 EL 元件可以在驱动电压下操作, 驱动电压是在每个发光单元中消耗的电势降低量( $V_n$ ) 的总和, 即,  $V = V_1 + V_2 + \dots + V_n$ , 这是由于本发明元件操作就好像多个(n)常规 EL 元件串联连接。因此, 随发光单元数目(n)的增加, 不能在本发明元件中获得在常规元件中获得的优点, 即, 在 10 伏或更小的低电压。

然而, 本发明的有机 EL 元件相对于常规有机 EL 元件仍然具有一些优点。在常规元件中, 由于亮度基本与电流密度成比例, 基本要求施加更高的电流密度以获得增加的亮度。另一方面, 由于, 如先前所

述元件的操作寿命与电流密度成反比例(不对驱动电压), 高亮度发射导致元件的缩短操作寿命。

与常规元件的缺点相反, 在本发明的有机 EL 元件中, 如果需要所需电流密度下获得  $n$  倍增加的亮度, 这样的亮度增加可以通过增加在电极之间使用的发光单元(每个具有相同的构造)数目  $n$  倍而达到, 不增加电流密度。

在此方法中, 驱动电压也增加到  $n$  倍或更大的水平。然而, 应当注意到不可预料和重要的优点在于可以达到  $n$  倍增加的亮度而不牺牲操作寿命。

此外, 在本发明的有机 EL 元件中, 可以通过增加其中使用的发光单元数目而自然增加在阴极和阳极之间的层厚度。例如, 假定在电极之间的发光单元数目是“ $n$ ”, 本发明元件的层厚度增加到常规 EL 元件的  $n$  倍。另外, 由于在本发明元件中发光单元的数目不是限制性的, 在电极之间的层厚度也不是限制性的。考虑到如下事实: 在常规 EL 元件中, 在电极之间的层厚度不超过  $1\ \mu\text{m}$  (实际上, 不大于 2000 埃 (不大于 200 nm)) 和必须施加 25 伏或更小的电压, 本发明的 EL 元件具有不能在常规 EL 元件(上述 Kodak 专利, 日本未决公开专利申请 Nos.59-194393, 63-264692 和 2-15595, U.S. 专利 No. 4, 539, 507, 4, 769, 292, 和 4, 885, 211)中发现的基本不同的特性。

即, 在本发明的有机 EL 元件中, 不需要规定电极之间层厚度的上限, 驱动电压的上限和量子效率(电流效率)的上限。

另一方面, 在常规有机 EL 元件中, 驱动电压的增加仅导致功率转化效率(W/W)的降低。相反地, 根据本发明的有机 EL 元件, 原则上, 可以保持转化效率(W/W)而没有任何变化, 这是由于在电极之间引入“ $n$ ”个发光单元, 发光开始电压(开启电压)等, 增加约  $n$  倍, 和因此用于获得所需亮度的电压增加约  $n$  倍, 和除这些电压的增加以外, 量子效率(电流效率)也可增加约  $n$  倍。

另外, 包含多个发光单元的本发明有机 EL 元件具有能够降低元件中短路危险的次级优点。在仅包含一个发光单元的常规 EL 元件中,

如果由于在单元层中针孔的存在等,在阴极和阳极之间引起电短路,EL元件可能立即变成不发射光的状态。相反地,在本发明的有机EL元件中,由于在电极之间的层厚度较厚,可以降低短路的危险,和同时,即使在一些发光单元中引起短路,由于剩余的发光单元仍然可发射光,可以避免最坏的事态如不发光。具体地,当设计EL元件以在恒定电流下驱动时,驱动电压仅降低相应于短路单元的数量,剩余的非短路单元可正常发射光。

除以上优点以外,例如,当将本发明的有机EL元件应用于具有简单矩阵结构的EL显示设备时,电流密度的降低表示由于布线电阻的电压降低和与常规显示设备相比可以极大地降低基材的温度增加。此外,除常规元件相比,在夹层发光元件部分的电极之间的更高驱动电压意味着由于布线电阻的电压降低不会很大地引起亮度的降低(单纯考虑一下能够在5伏下提供 $1,000\text{ cd/m}^2$ 亮度的EL元件和能够在50伏下提供 $1,000\text{ cd/m}^2$ 亮度的EL元件相比,由于布线电阻的1伏可能电势降低对亮度降低的影响,就可以充分理解更高驱动电压带来的效果)。此效应,与本发明EL元件的另一个特征相结合,其中元件在其布线部分中自然具有低的电压降低,使得能够达到不能使用常规元件提供的可在恒定电压下控制的显示设备。

此外,上述特征有利地影响用于在大表面积中获得均匀光发射的其它用途,特别是用作照明设备。在常规有机EL元件中,由于其中使用的电极材料,特别地透明电极材料,典型地ITO等,具有至多 $10^{-4}\text{ }\Omega\text{ cm}$ 的电阻率,它比金属电阻率(至多 $10^{-6}\text{ }\Omega\text{ cm}$ )高约100倍,施加到发光单元的电压(V)或电场E(V/cm)随从电源设备接触点的距离增加而降低,使得从电源设备接触点的近部分和远部分之间发生亮度的不均匀性(亮度的差异)。相反地,根据本发明的有机EL元件,由于与常规EL元件相比可以极大地降低在获得所需亮度的电流,可以减少电势降低结果是在大表面照明设备中获得基本均匀的光发射。

此外,在电荷产生层的形成中,由于本发明特征为希望使用具有比ITO和其它导电材料(约 $10^{-4}\text{ }\Omega\text{ cm}$ )相当增加了的电阻率(不小于1.0



$\times 10^2 \Omega \text{cm}$ , 优选地不小于  $1.0 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ ) 的材料, 用于确定气相沉积区域的荫罩, 它与用于有机层图形的形成的相同, 可用于电荷产生层的层形成工艺, 因此可以从制造工艺排除荫罩的频繁变化和精确布置, 区别在于电极的形成。即, 根据本发明, 可以达到显著增加的制造率。

图 8 是说明根据本发明实施方案的有机 EL 元件层叠结构的简要横截面图。玻璃基材(透明基材) 1 包括, 在其上顺序层叠的, 构成阳极的透明电极 2, 发光单元 3-1, 电荷产生层 4-1, 发光单元 3-2, 电荷产生层 4-2, ....., 电荷产生层 4-(n-1), 发光单元(3-n) 其中  $n=1, 2, 3, \dots$ , 最后是阴极(金属电极) 5。在这些元件(层)中, 玻璃基材(透明基材) 1, 透明阳极 2, 发光单元(3-n), 其中  $n$  是 1, 2, 3, ....., 和阴极 5, 均是公知的元件(层)。本发明 EL 元件中的新特征在于多个发光单元(3-n, 其中  $n$  是 1, 2, 3, .....) 在两个电极之间包含和由电阻率不小于  $1.0 \times 10^2 \Omega \text{cm}$  的电绝缘电荷产生层分隔(4-n, 其中  $n$  是 1, 2, 3, .....)。

此外, 关于有机 EL 元件, 已知其特征如驱动电压等, 可以依赖于功函数变化; 功函数是电极材料的一种性能。参考本发明的有机 EL 元件, 其中使用的电荷产生层 4-n 不是用作电极。然而, 由于将电子注入阳极的方向和将空穴注入阴极的方向, 在发光单元上述组件的形成中, 特别是用于形成电子注入(传输)层和空穴注入(传输)层的方法, 两者都有相邻的电荷产生层, 对于在向每个发光单元中注入电荷(电子和空穴)中降低能垒是必须的。

例如, 如果希望从各电荷产生层 4-n 向阳极方向注入电子, 期望的是, 如在日本未决公开专利申请 No. 10-270171 和 2001-102175 中公开的那样, 在阳极侧中将含有有机化合物和用作给电子(给体)掺杂剂金属的混合层的电子注入层形成为相邻电荷产生层的层。给体掺杂剂优选地包括选自如下的至少一种金属: 碱金属, 碱土金属和稀土金属。

此外, 在电子注入层中, 作为给体掺杂剂的金属摩尔比优选地为 0.1 -10, 相对于有机化合物。小于 0.1 的摩尔比导致掺杂效果的降低,



这是由于由掺杂剂还原的分子(以下,称为“还原分子”)的浓度过度降低。大于10的摩尔比也导致掺杂效果的降低,这是由于相对于有机化合物在层中的浓度掺杂剂的浓度显著增加,因此引起层中还原分子的过度降低。

上述含电子注入层的结构向有机 EL 元件的发光单元的应用实现向每个发光单元的无能垒电子注入,而不管构成电荷产生层的材料的功函数。

此外,发光单元可具有以下结构,其中包括碱金属,碱土金属和稀土金属的金属,和厚度至多为5 nm(优选地0.2-5 nm)的电子注入层布置为在阳极侧相邻电荷产生层的层。大于5 nm的厚度不是优选的,这是由于它降低光透过率,和同时,使元件不稳定,由于具有高反应性和在空气中不稳定的金属在层中的含量过度增加。另外,在厚度至多为5 nm的此金属层中,认为大部分的金属层可扩散入有机层以导致组成基本与上述金属掺杂层相同的层。获得的层至少不含有具有电子导电性的金属层形式。

例如,如果在阳极方向从每个电荷产生层4-n注入电子,也期望在电荷产生层的阳极侧提供电子注入层,它公开于日本未决公开专利申请 No. 11-233262 和 2000-182774 (相应的 U.S. 专利 No. 6, 396, 209) (J. Endo, T. Matsumoto, 和 J. Kido, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41 (2002) pp.L800-L803)。此类型的电子注入层解释为“原位反应产生层”,它由如下方式产生:在包含碱金属离子,碱土金属离子和稀土金属离子的化合物上沉积热还原性的金属如铝以将金属离子还原成金属状态。在本发明的元件中,最好在化合物上提供还原反应要求的最小量非常薄的热还原性金属。如果还原化合物中的金属离子,提供的热还原性金属自身氧化成电阻率不小于  $1.0 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$  的绝缘性化合物。非常薄的热还原性金属的层厚度不大于10 nm。如果热还原性金属的层厚度大于10 nm,并不有益于还原反应的金属原子保留使得损失透明性和绝缘性能。

除在上述专利文献(日本未决公开专利申请 No.11-233262 和

2000-182774)中描述的有机金属配合物化合物以外, 无机化合物可用作含有碱金属离子, 碱土金属离子和稀土金属离子的化合物, 它们用于提及的"原位反应产生层"。包括碱金属离子, 碱土金属离子和稀土金属离子的氧化物和卤化物可用作原位反应产生层的化合物, 进一步, 含有碱金属离子, 碱土金属离子和稀土金属离子的任何无机化合物可以用作此化合物。

此外, 也期望以重叠状态使用在上述日本未决公开专利申请 No. 10-270171, 2001-102175, 11-233262 和 2000-182774 (相应于 U.S. 专利 No.6, 396, 209)中的不同类型的电子注入(传输)层。在有机层(包括发光层)上, 优选的以预定厚度将日本未决公开专利申请 No. 10-270171 或 2001-102175 中的金属掺杂层沉积为低电阻电子传输层, 然后将在日本未决公开专利申请 No. 11-233262 和 2000-182774 中描述的原位反应产生层重叠在金属掺杂层上。如上所述, 技术思想由本发明的发明人描述在日本专利申请 No. 2002-273656 中, 其中通过使用不同类型的电子注入 (传输)层形成接触常规电致发光元件阴极的电子注入层。

在此情况下, 原位反应产生层在阳极侧接触电荷产生层。根据本发明, 可以避免在用于电荷产生层的材料和反应性金属如碱金属的相互作用。结果是, 发现这样的方法对于形成电子注入层在如下方面是所期望的: 可以降低从电荷产生层向发光单元的电子注入屏障。

此外, 例如在空穴从每个电荷产生层 4-n 向阴极方向的注入中, 由本发明人在日本未决公开专利申请 No. 11-251067 和 2001-244079 中建议的空穴注入层, 它包含在路易斯酸化学方面具有氧化有机化合物性能的掺杂电子接收化合物(路易斯酸化合物), 可以形成为相邻阳极侧中电荷产生层的层。不管构成电荷产生层 4-n 的材料的功函数, 可以实现能垒不存在下的空穴注入。

另外, 电子接收化合物(路易斯酸化合物)的层, 它非常薄和因此保证透明性, 可以形成为空穴注入层。在此方法中, 空穴注入层的层厚度优选地为 30 nm 或更小, 更优选地 0.5-30 nm。大于 30 nm 的层

厚度引起光透过率的降低, 和同时, 使元件不稳定, 这是由于具有高反应性和在空气中不稳定的路易斯酸化合物在层中过度包含引起的。

在此使用的电子接收化合物(路易斯酸化合物)并不限于特定的化合物。例如, 电子接收化合物包括无机化合物如氯化铁, 溴化铁, 碘化铁, 氯化铝, 溴化铝, 碘化铝, 氯化镓, 溴化镓, 碘化镓, 氯化铟, 溴化铟, 碘化铟, 五氯化锑, 五氯化砷, 三氟化硼等等, 和有机化合物如 DDQ (二氟基二氯醌), TNF (三硝基芴酮), TCNQ (四氟基醌二甲烷), 4F-TCNQ (四氟-四氟基醌二甲烷)等。

在空穴注入层中, 有机化合物和电子接收化合物(掺杂剂化合物)的摩尔比优选地为 0.01-10, 以有机化合物计。小于 0.01 的摩尔比导致掺杂效果的降低, 这是由于由掺杂剂氧化的分子(以下, 称为“氧化分子”)的浓度过度降低。大于 10 的摩尔比也导致掺杂效果的降低, 这是由于与有机化合物的浓度相比掺杂剂在层中的浓度显著增加, 因此引起层中氧化分子浓度的过度降低。

此外, 如果形成电荷产生层的材料的功函数不少于 4.5eV, 有时可能向每个发光单元中注入空穴而不特意使用电子接受化合物(路易斯酸化合物)。

相反地, 如以下描述的实施例 2 所示, 路易斯酸化合物自身有时可作为电荷产生层的组分。

在用于本发明的发光单元中, 与阴极或阳极直接接触形成的层可分别具有相邻阳极侧上电荷产生层的层或相邻阴极侧上电荷产生层的层相同的组成, 或电子注入层或空穴注入层各自可具有一些其它组成。当然, 可以合适地使用用于常规 EL 元件的电子注入层和空穴注入层。

在与常规有机 EL 元件的比较中, 要在本发明有机 EL 元件制造中形成层的时间量必须更长。此外, 由于本发明方法的特征在于重复进行基本相同的工艺, 目前广泛用于层形成的常规间歇基于系统的气相沉积装置要求过度长的加工时间。另外, 与常规有机 EL 元件相比, 由于必须使用大量昂贵的有机材料, 要关注制造成本的增加。

在这样的情况下, 由本发明人的日本专利申请 No. 2001-153367



中建议使用在线-线式基于系统连续层形成装置。使用此装置，层形成所要的时间可以极大地缩短，材料使用的效率可以增加以接近 100%。

此外，在构成本发明有机 EL 元件 的有机层，电荷产生层和电极层的形成中，可以使用通常使用的任何公知的沉积方法，如电阻加热气相沉积法，电子束气相沉积法和激光束气相沉积法，溅射方法等。

特别地，当无机物质或化合物如金属氧化物用作形成电荷产生层的元件时，必须仔细进行气相沉积方法，这是因为由于氧原子从化合物的分离等，存在沉积层可能具有不在所需化学计量组成之内的组成。

此外，当使用溅射方法沉积无机物质或化合物时，重要的是使用一种方法，其中含有形成有机层的基材与在沉积期间形成的等离子体单独布置以因此避免有机层的损害。同时，同样重要的是采用至多预定水平的动能在有机层上软沉积成膜无机化合物的分子以降低元件的损害。

例如，对向靶的溅射装置也可以合适地用于电荷产生层的形成，其中一对彼此在一定距离处布置的相对的靶含有用于向每个靶的前周边区域反射电子的反射电极，和磁场产生设备，以在每个靶周边部分附近形成平行于靶表面的平行磁场(参见，日本专利申请 No. 2001-142672)。

另外，可以由气相沉积方法在基材上形成所有的层，其中通过在真空中加热可蒸发材料以将蒸发和升华的材料沉积到基材上，包括在其平面的方向上传送基材，沉积区域开放在基材的下表面上；在传输基材的下方位位置中提供包含可蒸发材料的容器，可蒸发材料具有覆盖沉积区域的沉积宽度，沉积区域可在垂直于基材传送方向的方向上延伸；和加热容器以因此蒸发和升华并沉积容器中的可蒸发材料(日本专利申请 No.2001-153367)。

此外，与常规 EL 元件相反，由于本发明的重要特征在于相隔一定距离提供两个或多个发光部位，当从发光部位到光反射电极的光程长度几乎比光波长的四分之一大奇数倍，即， $\lambda \times (2n-1)/4$  其中  $n$  是 1, 2, 3, ....., 时，使用本发明的有机 EL 元件，可获得最高的发射



效率。

在常规 EL 元件中，采用一种结构，其中将从发光部位到光反射电极的光程长度调节到大约四分之一光波长的奇数倍。在这样的元件中，即使在大于四分之一光波长的更大厚度下形成有机层，结果仅是驱动电压的不所需增加。

然而，如在上述日本未决公开专利申请 No. 2001-102175 中公开的那样，如果适当选择电子传输有机化合物和碱金属(两者构成相邻光反射阴极的电子注入层)的结合，可以在约  $1\ \mu\text{m}$  的较大层厚度下，抑制驱动电压的增加，和由于干扰效应可以随层厚度的增加而显著增加，可以极大地改变颜色色调(即，发射光谱的情况)。

例如，假定将电子注入层的光程长度调节到大约四分之一光波长的奇数倍，即， $\lambda \times (2n-1)/4$  其中  $n$  是 1, 2, 3, ....., 由  $n$  的增加将获得发射光谱的分布变窄。另一方面，假定将电子注入层的光程长度调节到大约四分之一光波长的偶数倍，即， $\lambda \times (2n)/4$  其中  $n$  是 1, 2, 3, ....., 随  $n$  的增加产生显著的干扰效应，结果是由于原始发光峰中的发射由显著的干扰效应偏置，发射效率极大地劣化。

因此，当有机 EL 元件具有获得的结构，其中  $n$  较大和包含多个发光部位如在本发明 EL 元件中那样，必须精确控制从每个发光部位到光反射电极的层厚度。

为了没有层厚度的这样麻烦的精细调节，当阳极是透明电极，非反射黑电极时，需要构造阴极，它通常是光反射电极，或构造至少一个在阴极方向中存在的层以用作光吸收层。因此，可以避免与光干扰有关的问题。

相反地，如果阳极是光反射电极，需要阳极自身或在阳极方向中存在的至少一个层具有光吸收功能。

当其它电极是透明电极时如果在一个电极上提供光扩散反射表面，理论上可避免与光干扰有关的问题。

此外，如在所附实施例中所示，本发明的另一个特征在于发光单元可具有不同的颜色使得可以获得所需的混合(重叠)颜色发射。在此

情况下,以必须以上述方式优化从发光部位到光反射电极的光程长度。层厚度优化的必要性依赖于在每个发光单元中的发射颜色。

### 实施例

进一步参考如下实施例描述本发明。然而,注意本发明并不限于这些实施例。

在如下实施例中,通过使用购自 VIEETECH JAPAN 的气相沉积装置,进行有机化合物和金属的气相沉积,以及电荷产生层的形成。通过使用含有石英振荡器和连接到购自 ULVAC 的气相沉积装置,"CRTM-8000"的厚度监视器,进行气相沉积材料沉积速率和沉积层厚度的控制。此外,为在层形成之后确定真实的层厚度,使用购自 Tencor, Co., 的针式步进仪。此外,采用购自 KEITHLEY 的源极仪"2400"和购自 TOPCON 的亮度仪"BM-8"评价有机 EL 元件的特征。在每 2 秒 0.2 伏的增加速率下向含有 ITO 阳极和铝(Al)阴极的 EL 元件逐步施加 DC 电压,在每次电压增加完成过去一秒之后测量亮度和电流。使用在恒定电流下驱动的购自 HAMAMATSU PHOTONICS 的光学多道分析仪"PMA-11"测量 EL 光谱。

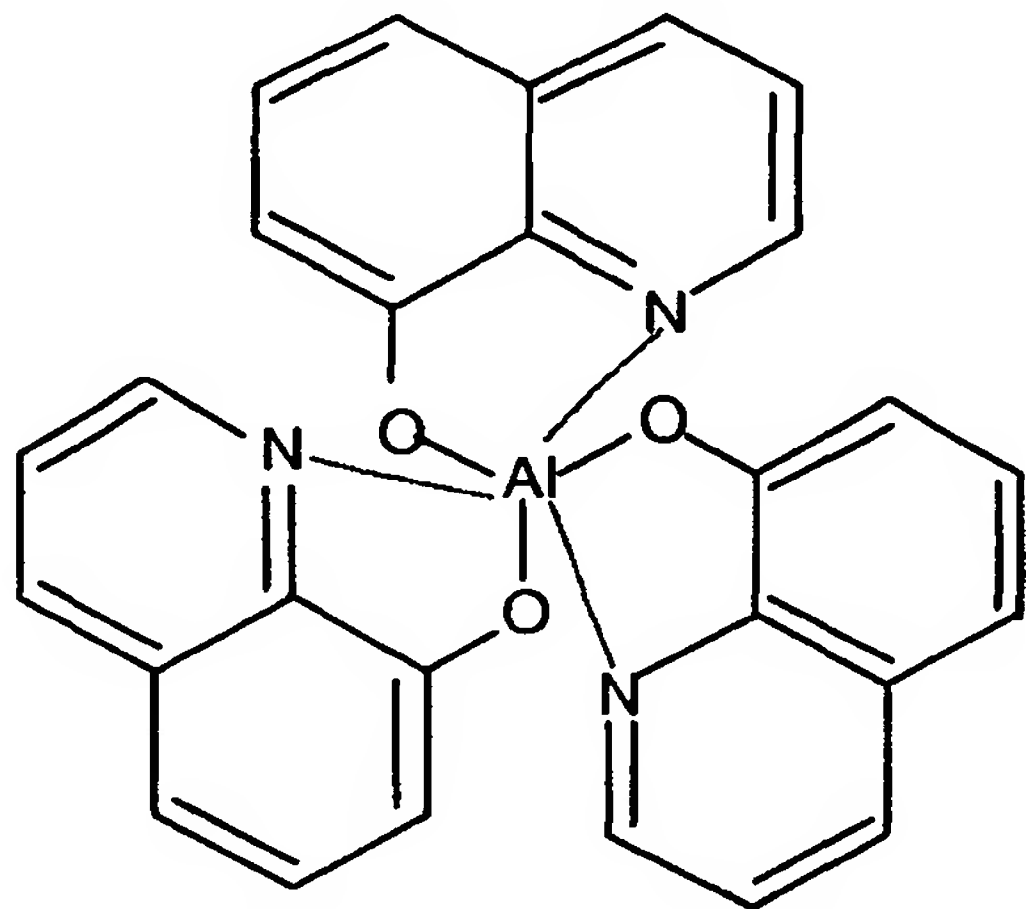
### 参考例 1

(常规有机 EL 元件-绿光发射元件的制造实施例)

含有图 9 所示层叠材料结构的有机 EL 元件制造如下。

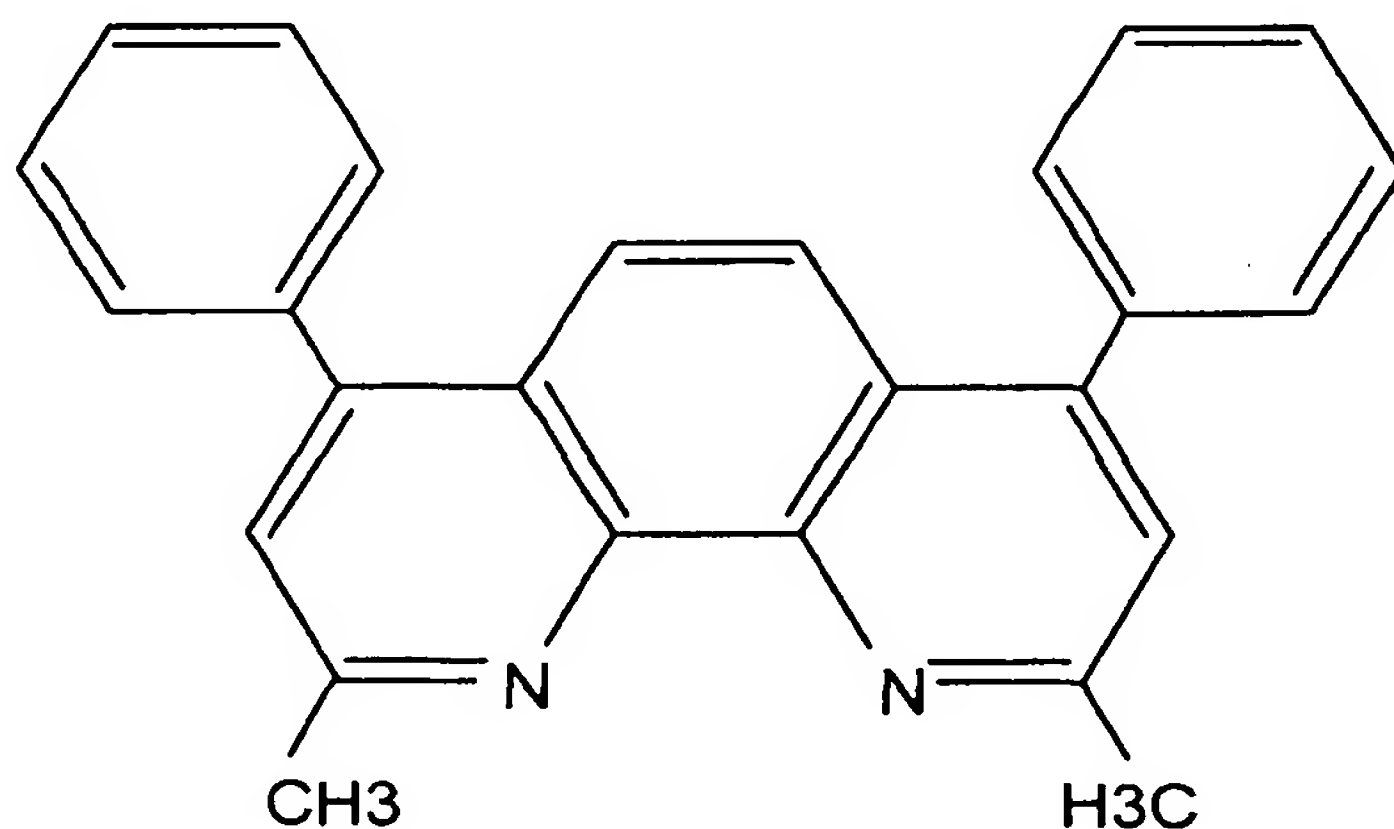
在此使用的玻璃基材 1 包括,在其表面上以预定图形涂敷的,包括 ITO (氧化铟锡,购自 ASAHI GLASS 的溅射产品,或购自 Nippon Sheet Glass Co., Ltd.的离子镀敷产品)片电阻约为  $20 \Omega/\square$  ( $\Omega/\text{sq}$ )(参见,图 10A)透明阳极 2。在约  $10^{-6}$  托的真空下和在约 2 埃/秒的沉积速率下,通过用于有机层形成的金属掩模 40(荫罩)(参见图 10B),将具有空穴传输性能的  $\alpha(\alpha)$ -NPD 沉积到 ITO-涂敷的玻璃基材 1 以形成厚度为约 700 埃的空穴传输层 6。

三(8-羟基喹啉)铝(以下,简称为"Alq")的有机金属配合物由如下结构式表示:



和在真空气相沉积条件下, 将是绿光发射荧光染料的香豆素, 购自 KODAK 的“C545T”(商品名), 沉积到空穴传输层 6 上以形成厚度为约 400 埃的发光层 7。调节每次沉积速率使得获得的发光层 7 包含浓度为约 1wt% 的荧光染料。

其后, 在真空气相沉积条件下, 将由如下结构式表示的浴铜灵(bathocuproine):



和金属铯(Cs)以约 1:1 的摩尔比共沉积以在发光层 7 上形成厚度为约 200 埃的金属(Cs)-掺杂的电子注入层 8。调节各沉积速率以获得约 1:1 的摩尔比。

最后, 通过用于阴极层形成的金属掩模(荫罩) 41(参见, 图 10C), 在约 10 埃/秒的沉积速率下, 将铝(Al)沉积到电子注入层 8 上以形成厚度为约 1, 000 埃的阴极 5。因此获得含有 0.2 cm (长度)乘 0.2 cm (宽度)的正方形发光区域的有机 EL 元件(参见, 图 10D)。

图 16 显示获得的有机 EL 元件的发射光谱。

在此有机 EL 元件中,在阳极(ITO)和阴极(Al)之间施加 DC 电压,和测量从发光层(Alq 和 C545T 的共沉积层) 7 发射的绿光特征以获得图 21, 22 和 23 所示的结果。

在图 21, 22 和 23 中,圆符号(O)分别表示参考例 1 的 EL 元件的亮度( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) - 电压(V) 特征曲线, 电流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) - 电压(V)特征曲线的图和电流效率 ( $\text{cd}/\text{A}$ ) - 电流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )特征曲线的图。

在参考例 1 的 EL 元件中,开始发射的电压是 2.2 伏。

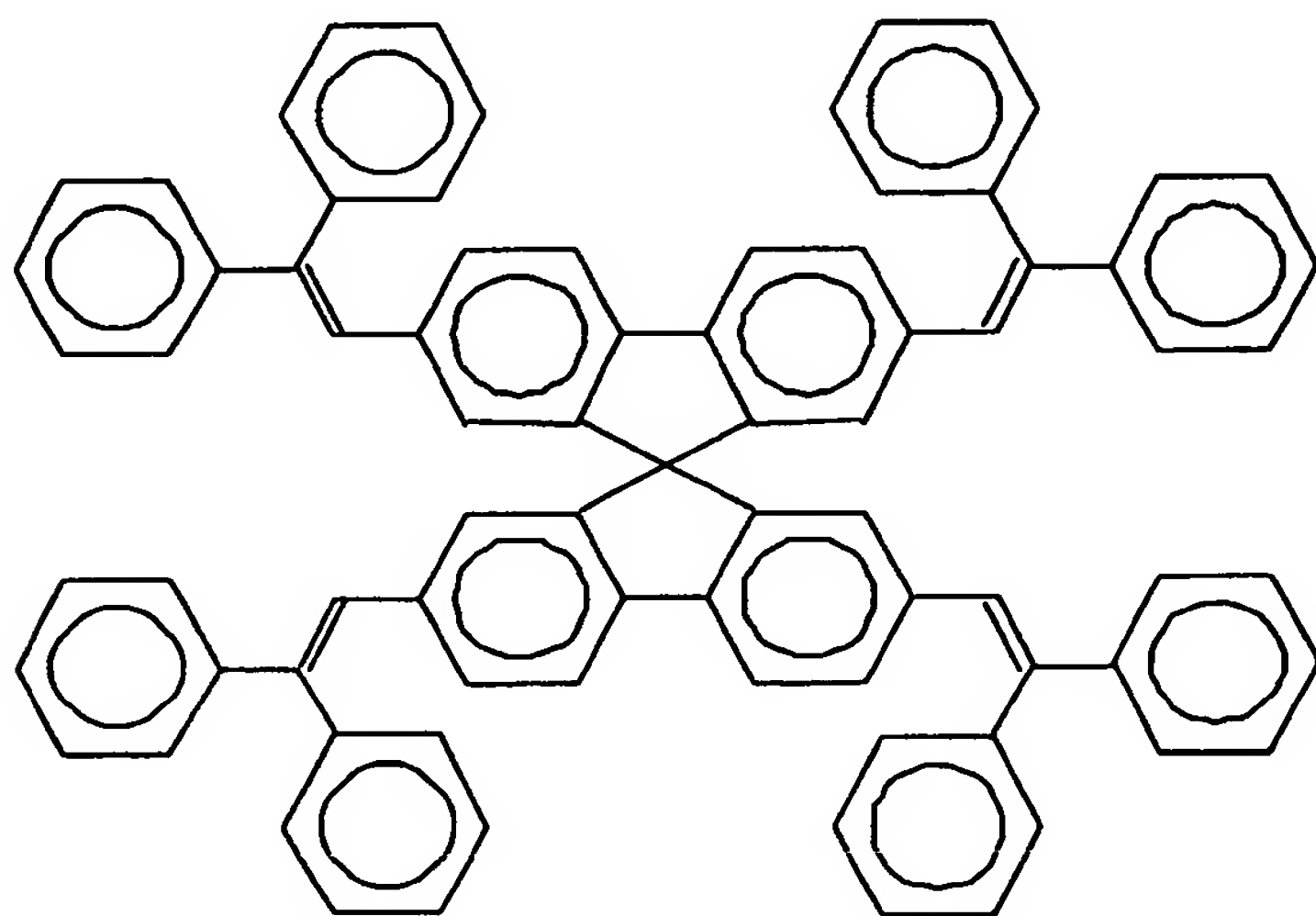
#### 参考例 2

(常规有机 EL 元件-蓝光发射元件的制造实施例)

含有图 11 所示层叠材料结构的有机 EL 元件根据类似于参考例 1 的方式制造如下。

在此使用的玻璃基材 1 包括,在其表面上以预定图形涂敷的,包括 ITO (氧化铟锡,购自 ASAHI GLASS 的溅射产品) 片电阻为约  $20 \Omega/\square$  的透明阳极 2 (参见,图 10A)。在约  $10^{-6}$  托的真空下和在约 2 埃/秒的沉积速率下,通过用于有机层形成的金属掩模 40 (参见图 10B),将具有空穴传输性能的螺-NPB 沉积到 ITO-涂敷的玻璃基材 1 以形成厚度为约 800 埃的空穴传输层 9。

在真空气相沉积条件下,将由如下结构式表示的螺-DPVBi:



沉积到空穴传输层 9 上以形成厚度为约 400 埃的发光层 10。



其后,如在参考例 1 中那样,在受控真空气相沉积条件下,将浴铜灵和金属铯(Cs)以约 1:1 的摩尔比共沉积以在发光层 10 上形成厚度为约 200 埃的金属(Cs)-掺杂的电子注入层 11。

最后,通过用于阴极层形成的金属掩模 41(参见,图 10C),在约 10 埃/秒的沉积速率下,将铝(Al)沉积到电子注入层 11 上以形成厚度为约 1,000 埃的阴极 5。因此获得含有 0.2 cm (长度)乘 0.2 cm (宽度)的正方形发光区域的有机 EL 元件(参见,图 10D)。在图 17 中,获得有机 EL 元件(参考例 2)的发射光谱显示为虚线。

在此有机 EL 元件中,在阳极(ITO)和阴极(Al)之间施加 DC 电压,和测量从发光层(螺-DPVBi) 10 发射的蓝光特征以获得图 24, 25 和 26 所示的结果。

在图 24, 25 和 26 中,白色圆符号(O)分别表示参考例 2 的 EL 元件的亮度( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) - 电压(V)特征曲线,电流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) - 电压 (V)特征曲线的图和电流效率 ( $\text{cd}/\text{A}$ ) - 电流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )特征曲线的图。

在参考例 2 的 EL 元件中,开始发射的电压是 2.6 伏。

### 参考例 3

(常规有机 EL 元件-红光发射元件的制造实施例)

含有图 12 所示层叠材料结构的有机 EL 元件根据类似于参考例 1 的方式制造如下。

在此使用的玻璃基材 1 包括,在其表面上以预定图形涂敷的,包括 ITO (氧化铟锡,购自 ASAHI GLASS 的溅射产品) 片电阻为约 20  $\Omega/\square$  的透明阳极 2 (参见,图 10A)。在约  $10^{-6}$  托的真空下和在约 2 埃/秒的沉积速率下,通过用于有机层形成的金属掩模 40 (参见图 10B),将具有空穴传输性能的  $\alpha$ -NPD 沉积到 ITO-涂敷的玻璃基材 1 以形成厚度为约 700 埃的空穴传输层 12。

在真空气相沉积条件下,将 Alq 和红光发射荧光染料,购自 KODAK 的“DCJTB”(商品名)沉积到空穴传输层 12 上以形成厚度为约 400 埃的发光层。调节各自沉积速率使得获得的发光层 13 包含浓度为约 1wt% 的荧光染料。

其后,如在参考例1中那样,在受控真空气相沉积条件下,将浴铜灵和金属铯(Cs)以约1:1的摩尔比共沉积以在发光层13上形成厚度为约200埃的金属(Cs)-掺杂的电子注入层14.

最后,通过用于阴极层形成的金属掩模41(参见,图10C),在约10埃/秒的沉积速率下,将铝(Al)沉积到电子注入层11上以形成厚度为约1,000埃的阴极5.因此获得含有0.2cm(长度)乘0.2cm(宽度)的正方形发光区域的有机EL元件(参见,图10D).

在图17中,获得有机EL元件(参考例3)的发射光谱显示为虚线.

在此有机EL元件中,在阳极(ITO)和阴极(Al)之间施加DC电压,和测量从发光层(Alq和DCJTB的共沉积层)13发射的红光特征以获得图24,25和26所示的结果.

在图24,25和26中,加符号(+)分别表示(参考例3)EL元件的亮度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )-电压( $\text{V}$ )特征曲线,电流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )-电压( $\text{V}$ )特征曲线的图和电流效率( $\text{cd}/\text{A}$ )-电流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )特征曲线的图.

在参考例3的EL元件中,开始发射的电压是2.2伏.

### 实施例1

(含有包括 $\text{V}_2\text{O}_5$ ,五氧化二钒的电荷产生层的有机EL元件的制造实施例)

含有图13所示层叠结构的本发明有机EL元件制造如下.

根据在参考例1中描述的方式和顺序,通过用于有机层形成的金属掩模40(参见,图10B),在图10A所示的ITO图形-涂敷的玻璃基材1上沉积发光单元3-1.即,顺序沉积600埃厚的 $\alpha$ -NPD,400埃厚包括Alq:C545T=100:1(重量比)的层,和200埃厚包括浴铜灵和金属铯(Cs)的混合层.

随后,在约2埃/秒的沉积速率下,将 $\text{V}_2\text{O}_5$ (五氧化二钒)沉积到金属掺杂的层上以形成厚度为约100埃的电荷产生层4-1.电荷产生层4-1的形成也是在用于有机层形成的金属掩模40(参见,图10B)存在下进行的.

其后, 用于有机层形成的金属掩模 40(图 10B)仍然在玻璃基材 1 上, 再次重复上述步骤以形成发光单元 3-2. 即, 顺序沉积 600 埃厚的  $\alpha$ -NPD, 400 埃厚包括 Alq : C545T = 100 : 1 (重量比)的层, 和 200 埃厚包括浴铜灵和金属铯(Cs)的混合层。

最后, 通过用于阴极层形成的金属掩模 41(参见, 图 10C), 在约 10 埃/秒的沉积速率下, 将铝(Al)沉积到发光单元 3-1 上以形成厚度为约 1, 000 埃的阴极 5. 因此获得含有 0.2 cm (长度)乘 0.2 cm (宽度)的正方形发光区域的有机 EL 元件(参见, 图 10D)。

在此有机 EL 元件中, 在阳极(ITO)和阴极(Al)之间施加 DC 电压, 和测量从发光层(Alq 和 C545T 的共沉积层)发射的绿光特征以获得图 21, 22 和 23 所示的结果。

在图 21, 22 和 23 中, 白色正方形符号( $\square$ )分别表示实施例 1 的 EL 元件的亮度( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) - 电压(V) 特征曲线, 电流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) - 电压 (V)特征曲线的图和电流效率 ( $\text{cd}/\text{A}$ ) - 电流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )特征曲线的图。

在此 EL 元件中, 开始发射的电压是 4.4 伏, 即精确地是参考例 1 中观察到电压的 2 倍。

如可以从以上结果理解的那样, 包括两个发光单元的有机 EL 元件, 每个发光单元由电荷产生层分隔, 与参考例 1 的有机 EL 元件相比达到约 2 倍的最大电流效率(和因此量子效率)。

在实施例 1 的 EL 元件中, 认为五氧化二钒 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )的分子和  $\alpha$ -NPD, 用作空穴传输分子的芳胺, 之间引起氧化-还原反应以形成电荷转移配合物( $\text{V}_2\text{O}_5^- + \alpha\text{-NPD}^+$ )。即, 在五氧化二钒 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )层和  $\alpha$ -NPD 层之间的界面用作电荷产生层。

在图 16 中, 获得有机 EL 元件的发射光谱显示为链线。参考作图的发射光谱, 观察到光谱基本与参考例 1 的相同, 然而, 与参考例 1 相比, 在光谱最大值一半的完全宽度轻微变窄。因此可以得出结论这是由于产生的干扰效应。即, 在两个发光单元中产生干扰效应, 这是由于在阴极上反射从首先形成的发光单元 3-1 发射的光, 反射光的相

基本相应于在基材方向上从发射部位直接射出的光的相。

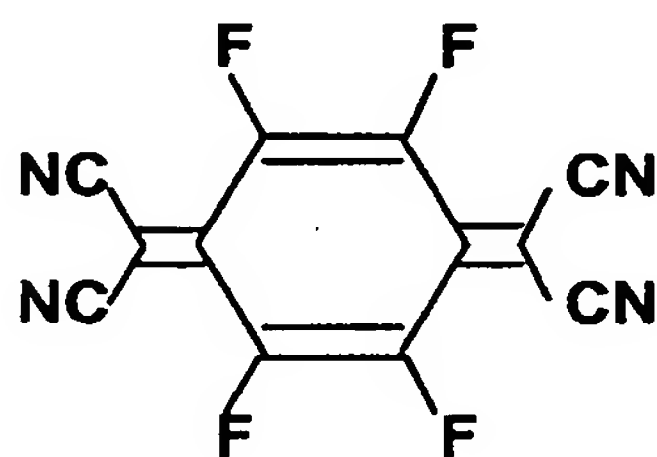
## 实施例 2

(含有仅由有机化合物组成的电荷产生层的有机 EL 元件的制造实施例)

含有图 14 所示层叠材料结构的本发明有机 EL 元件制造如下。

根据与在参考例 1 中描述基本相同的方式和顺序, 通过用于有机层形成的金属掩模 40(参见, 图 10B), 在图 10A 所示的 ITO 图形-涂敷的玻璃基材 1 上沉积发光单元 3-1. 即, 顺序沉积 700 埃厚的  $\alpha$ -NPD, 400 埃厚包括 Alq : C545T = 100 : 1 (重量比) 的层, 和 200 埃厚包括浴铜灵和金属铯(Cs)的混合层。

在约 1 埃/秒的沉积速率下, 将由如下结构式表示的 4F-TCNQ:



沉积到金属掺杂的层上以形成厚度为约 20 埃的电荷产生层 4-1. 在约 1 埃/秒的沉积速率下, 将 2-TNATA (BANDO CHEMICAL 的产品)沉积到电荷产生层 4-1 上以获得约 50 埃的层厚度。

电荷产生层 4-1 的形成也在用于有机层形成的金属掩模 40(参见, 图 10B)存在下进行。

其后, 用于有机层形成的金属掩模 40(图 10B)仍然在玻璃基材 1 上, 再次重复上述步骤以形成发光单元 3-2. 即, 顺序沉积 700 埃厚的  $\alpha$ -NPD, 400 埃厚包括 Alq : C545T = 100 : 1 (重量比) 的层, 和 200 埃厚包括浴铜灵和金属铯(Cs)的混合层。

最后, 通过用于阴极层形成的金属掩模 41(参见, 图 10C), 在约 10 埃/秒的沉积速率下, 将铝(Al)沉积到发光单元 3-1 上以形成厚度为约 1, 000 埃的阴极 5. 因此获得含有 0.2 cm (长度)乘 0.2 cm (宽度)的



正方形发光区域的有机 EL 元件(参见, 图 10D).

在此有机 EL 元件中, 在阳极(ITO)和阴极(Al)之间施加 DC 电压, 和测量从发光层(Alq 和 C545T 的共沉积层)发射的绿光特征以获得图 21, 22 和 23 所示的结果。

在图 21, 22 和 23 中, 加号(+)分别表示实施例 2 的 EL 元件的亮度( $\text{cd/m}^2$ )-电压(V) 特征曲线, 电流密度( $\text{mA/cm}^2$ ) - 电压 (V)特征曲线的图和电流效率 ( $\text{cd/A}$ ) - 电流密度( $\text{mA/cm}^2$ )特征曲线的图。

在实施例 2 的 EL 元件中, 在两种有机分子, 即, 是路易斯酸的 4F-TCNQ 和是空穴传输芳胺分子的 2-TNATA 之间形成电荷转移配合物(4F-TCNQ- + 2-TNATA+). 即, 4F-TCNQ 层和 2-TNATA 层之间的界面用作电荷产生层。

此外, 在此 EL 元件中, 观察到电流效率从约  $30 \text{ cd/m}^2$  的亮度(电流密度 =  $0.12 \text{ mA/cm}^2$ )逐渐降低, 但在至多约  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度下获得约  $25.6 \text{ cd/A}$  的最大电流效率。约  $25.6 \text{ cd/A}$  的最大电流效率是不可能仅在一个发光单元的常规有机 EL 元件中获得的数值, 和证明可以仅使用有机化合物形成电荷产生层。

### 实施例 3

(含有两个具有不同发射光谱的发光单元的有机 EL 元件的制造实施例)

含有图 15 所示层叠材料结构的本发明有机 EL 元件制造如下。

如在参考例 1 中那样, 玻璃基材 1 包括, 在其表面上以预定图形涂敷的, 包括 ITO (氧化铟锡, 购自 ASAHI GLASS 的溅射产品) 片电阻为约  $20 \Omega/\square$  的透明阳极 2 (参见, 图 10A)。在约  $10^{-6}$  托的真空下和在约 2 埃/秒的沉积速率下, 通过用于有机层形成的金属掩模 40(参见图 10B), 将具有空穴传输性能的  $\alpha$ -NPD 沉积到 ITO-涂敷的玻璃基材 1 以形成厚度为约 800 埃的空穴传输层发光单元 3-1。

随后, 在约 2 埃/秒的沉积速率下, 将螺-DPVBi(COVION 的产品)沉积到空穴传输层上以形成厚度为约 400 埃的发光单元 3-1 的发光层, 随后沉积包括浴铜灵和金属铯(Cs)的 200 埃厚混合层。

随后,如在实施例 1 中那样,在约 2 埃/秒的沉积速率下,将  $V_2O_5$  (五氧化二钒)沉积到包括浴铜灵和 Cs 的混合层上以形成厚度为约 100 埃的电荷产生层 4-1。也在用于有机层形成的金属掩模 40(参见,图 10B)存在下,进行电荷产生层 4-1 的形成。

其后,如参考例 3 中那样,在约 700 埃的厚度下沉积  $\alpha$ -NPD 以形成发光单元 3-2 的空穴传输层。随后,将 Alq 和红光发射荧光染料,“DCJTB”(KODAK),沉积到空穴传输层上以形成厚度为约 400 埃的红光发射层。调各自次沉积速率使得获得的红光发射层包含浓度为约 1wt%的荧光染料。随后,如以上述的方式,沉积上包括浴铜灵和 Cs 的 200 埃厚混合层。

最后,通过用于阴极层形成的金属掩模 41(参见,图 10C),在约 10 埃/秒的沉积速率下,将铝(Al)沉积到浴铜灵和 Cs 的混合层上以形成厚度为约 1,000 埃的阴极 5。因此获得含有 0.2 cm (长度)乘 0.2 cm (宽度)的正方形发光区域的有机 EL 元件(参见,图 10D)。

在图 17 中,采用实线显示实施例 3 中获得的有机 EL 元件的发射光谱。在此有机 EL 元件中,在阳极(ITO)和阴极(Al)之间施加 DC 电压。结果是,可以从两个发光层获得蓝色和红色的混合色(粉红色发射)。图 39A 是显示在此元件中发射状态的照片(图 39B)。

随后,测量元件的特征以获得在图 24, 25 和 26 中所示的结果。在这些图中,白正方形符号( $\square$ )分别表示实施例 3 的 EL 元件的亮度 ( $\text{cd/m}^2$ )-电压(V) 特征曲线,电流密度( $\text{mA/cm}^2$ ) - 电压 (V)特征曲线的图和电流效率 ( $\text{cd/A}$ )- 电流密度( $\text{mA/cm}^2$ )特征曲线的图。

在实施例 3 的 EL 元件中,开始发射的电压是 4.8 伏。即,约 4.8 伏的开始电压是参考例 2 开始电压 (2.6 伏)和参考例 3 开始电压(2.2 伏)的和。

此外,在实施例 3 的 EL 元件中,如实施例 1 中那样,认为五氧化二钒( $V_2O_5$ )的分子和  $\alpha$ -NPD,用作空穴传输分子的芳胺,之间引发氧化-还原反应以形成电荷转移配合物( $V_2O_5^- + \alpha\text{-NPD}^+$ )。即,在五氧化二钒 ( $V_2O_5$ )层和  $\alpha$ -NPD 层之间的界面用作电荷产生层。

#### 实施例 4

(含有三个发光单元的有机 EL 元件的制造实施例;优化光程长度,从每个发光部位到反射电极的距离的试验)

含有图 18 所示层叠材料结构的本发明有机 EL 元件制造如下。

提供三个 ITO 图形-涂敷的玻璃基材 1。根据在参考例 1 中描述的方式和顺序,通过用于有机层形成的金属掩模 40(参见,图 10B),在每个 ITO 图形涂敷的玻璃基材 1 上沉积发光单元 3-1。即,顺序沉积 700 埃厚的  $\alpha$ -NPD, 600 埃厚包括 Alq : C545T = 100 : 1 (重量比)的层, 和 100 埃厚包括浴铜灵和金属铯(Cs)的混合层。

随后,在约 2 埃/秒的沉积速率下,将  $V_2O_5$  (五氧化二钒)沉积到金属掺杂的层上以形成厚度为约 300 埃的电荷产生层 4-1。电荷产生层 4-1 的形成也在用于有机层形成的金属掩模 40(参见,图 10B)存在下进行。

其后,用于有机层形成的金属掩模 40(图 10B)仍然在玻璃基材 1 上,再次重复上述步骤以形成发光单元 3-2 和发光层 3-3。在此实施例中,注意为确定从每个发光部位到反射电极的光程长度的最优条件,有意变化包括  $\alpha$ -NPD 的空穴传输层的层厚度以获得三种含有厚度为约 300, 500 和 700 埃的空穴传输层的不同泡孔(cell)。

即,在每个基材上顺序沉积 300, 500 和 700 埃厚的  $\alpha$ -NPD, 600 埃厚包括 Alq : C545T = 100 : 1 (重量比)的层, 和 100 埃厚包括浴铜灵和金属铯(Cs)的混合层,以形成发光单元 3-2。随后,在约 2 埃/秒的沉积速率下,将  $V_2O_5$  (五氧化二钒)沉积到金属掺杂的层上以形成厚度为约 300 埃的电荷产生层 4-2。

在电荷产生层 4-2 的形成之后,再次重复上述工艺。即,在每个基材上顺序沉积 300, 500 和 700 埃厚的  $\alpha$ -NPD, 600 埃厚包括 Alq : C545T = 100 : 1 (重量比)的层, 和 100 埃厚包括浴铜灵和金属铯(Cs)的混合层,以形成发光单元 3-3。

最后,通过用于阴极层形成的金属掩模 41(参见,图 10C),在约 10 埃/秒的沉积速率下,将铝(Al)沉积到发光单元 3-3 上以形成厚度为

约 1,000 埃的阴极 5。因此获得含有 0.2 cm (长度)乘 0.2 cm (宽度)的正方形发光区域的有机 EL 元件(参见, 图 10D)。

在获得的有机 EL 元件中, 在阳极(ITO)和阴极(Al)之间施加 DC 电压以测量从发光层(Alq 和 C545T 的共沉积层)发射的绿光特征以获得图 21, 22 和 23 所示的结果。获得在图 27, 28 和 29 中所示的结果。在这些图中, 符号  $\circ$ ,  $\square$  和  $+$  分别表示具有上述三种不同厚度的每个 EL 元件的亮度( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) - 电压(V) 特征曲线的图, 电流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) - 电压 (V)特征曲线的图和电流效率 ( $\text{cd}/\text{A}$ ) - 电流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )特征曲线的图。

如图 29 所示, 具有三种不同厚度的 EL 元件每个具有极大变化的电流效率( $\text{cd}/\text{A}$ )。在含有在空穴传输层中厚度为 700 埃的发光单元 3-2 和 3-3 的元件中, 获得超过约 48  $\text{cd}/\text{A}$  的电流密度, 而在含有在空穴传输层中厚度为 300 或 500 埃的发光单元 3-2 和 3-3 的元件中, 获得的电流密度仅为约 18 或 28  $\text{cd}/\text{A}$ 。

含有在空穴传输层中厚度为 700 埃的发光单元 3-2 和 3-3 的元件显示它们具有每个发光单元约 16  $\text{cd}/\text{A}$  ( $48/3 \text{ cd}/\text{A}$ )的电流效率, 和因此它们呈现优化的实施例, 其中所有三个发光部位, 从发光部位到 Al 阴极(光反射电极)的光程长度 (真实层厚度和折光率的乘积)总是大约为四分之一光波长的奇数倍, 即, 在此实施例中, 层厚度分别是从元件 Al 阴极侧计为发射波长的  $1/4$  波长,  $3/4$  波长和  $5/4$  波长。

在实施例 4 中获得的三种有机 EL 元件每种发射光谱见图 19。此外, 选自实施例 4 元件所有发射光谱的, 显示最大电流效率(48  $\text{cd}/\text{A}$ )的元件发射光谱, 也在图 16 中作图用于与参考例 1 元件(一个发光单元)的光谱和 实施例 1 元件(两个发光单元)的光谱比较。

#### 实施例 5

(含有两个具有不同发射光谱的发光单元的有机 EL 元件的制造实施例; 优化光程长度, 从每个发光部位到反射电极的距离的试验)

提供三个 ITO 图形-涂敷的玻璃基材, 和根据与实施例 3 基本相同的工艺, 通过电荷产生层 4-1 的  $\text{V}_2\text{O}_5$  (五氧化二钒)沉积蓝光发射单



元和红光发射单元。条件是,在此实施例中,为了确定从发光单元 3-1 蓝光发射部位到光反射电极最优光程的最优条件的目的,有意变化包括  $\alpha$ -NPD 的发光单元 3-2 的空穴传输层的层厚度以获得含有厚度为 300, 500 或 700 埃的空穴传输层的三个不同泡孔。其它层沉积条件和测量条件与实施例 3 的那些相同。

在图 30, 31 和 32 中,符号  $\square$ ,  $+$  和  $\circ$  每个表示在此实施例中获得的具有不同厚度的三个 EL 元件每个的亮度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )-电压( $\text{V}$ ) 特征曲线的图, 电流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )-电压 ( $\text{V}$ )特征曲线的图和电流效率( $\text{cd}/\text{A}$ )-电流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )特征曲线的图。

此外,在此实施例(实施例 5)中获得的三种有机 EL 元件每种的发射光谱见图 20。

如图 32 所示,具有三种不同厚度的 EL 元件每个具有极大变化的电流效率( $\text{cd}/\text{A}$ )。在含有在空穴传输层中厚度为 700 埃的发光单元 3-2 的元件中,获得超过约  $8\text{cd}/\text{A}$  的电流密度,而在含有在空穴传输层中厚度为 300 或 500 埃的发光单元 3-2 的元件中,获得的电流密度仅为约 6.5 或  $4\text{cd}/\text{A}$ 。

包括厚度为约 700 埃的发光单元 3-2 的 EL 元件从螺-DPVBi (蓝光发射材料)的发光部位到 Al 阴极(光反射电极)的光程长度(真实层厚度和折光率的乘积)为四分之一光波长的三倍。即,EL 元件是优化元件的实施例。

#### 实施例 6

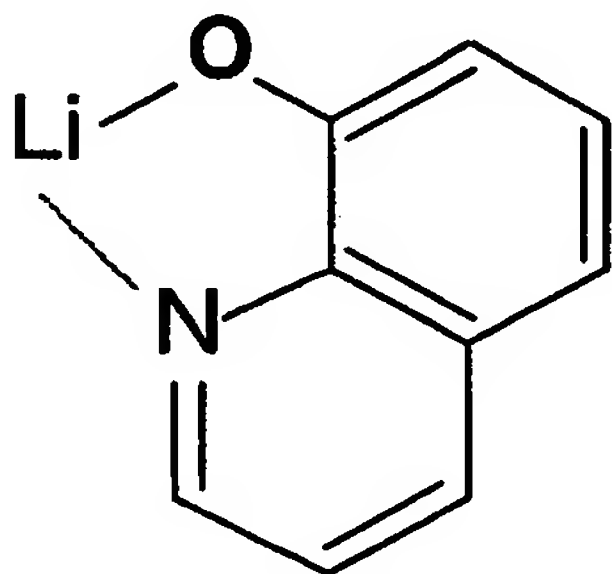
(有机 EL 元件的制造实施例,其中接触阳极侧上电荷产生层的层是原位反应产生层,和含有由  $\text{V}_2\text{O}_5$  和芳胺化合物的混合物组成的电荷产生层)

含有图 41 所示层叠材料结构的本发明有机 EL 元件制造如下。

根据在参考例 1 中描述的方式和顺序,通过用于有机层形成的金属掩模 40(参见,图 10B),在图 10A 所示的 ITO 图形涂敷的玻璃基材 1 上沉积发光单元 3-1。即,顺序沉积 600 埃厚的  $\alpha$ -NPD, 700 埃厚包括  $\text{Alq} : \text{C545T} = 100 : 1$  (重量比)的层。其后在其上形成原位反

应产生层。

即，将由如下结构式表示的 8-羟基喹啉合锂（以下，简称为"Li<sub>q</sub>"）的金属-有机配合物



沉积 10 埃。其后在约 1 埃/秒的沉积速率下，将 Al 作为热还原性的金属沉积以形成厚度为 15 埃的原位反应产生层。

随后，在 2 埃/秒的沉积速率下，在摩尔比( $V_2O_5$ :  $\alpha$ -NPD=4:1)下，将  $V_2O_5$  (五氧化二钒)和  $\alpha$ -NPD 在原位反应产生层共沉积以形成厚度为 200 埃的电荷产生层 4-1。电荷产生层也通过用于有机层的金属掩模 40(参见，图 10B)沉积。

其后，用于有机层形成的金属掩模 40(图 10B)仍然在玻璃基材 1 上，再次重复上述步骤以形成发光单元 3-2。即，顺序沉积 600 埃厚的  $\alpha$ -NPD，700 埃厚包括 Alq : C545T = 100 : 1 (重量比)的层，和 10 埃厚 Li<sub>q</sub>。最后，通过用于阴极层形成的金属掩模(荫罩) 41(参见，图 10C)，在约 10 埃/秒的沉积速率下，将铝(Al)沉积到发光单元 3-1 上以形成厚度为约 1,000 埃的阴极 5。因此获得含有 0.2 cm (长度)乘 0.2 cm (宽度)的正方形发光区域的有机 EL 元件(参见，图 10D)。

在此有机 EL 元件中，在阳极(ITO)和阴极(Al)之间施加 DC 电压，和测量从发光层(Alq 和 C545T 的共沉积层)发射的绿光特征以获得图 42，43，44 和 45 所示的结果。

在图 42，43，44 和 45 中，圆符号(●)分别表示实施例 6 的 EL 元件的亮度( $cd/m^2$ ) - 电压(V) 特征曲线的图，电流密度( $mA/cm^2$ ) - 电

压 (v)特征曲线的图和电流效率 (cd/A) - 电流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )特征曲线的图和光视效率( $\text{lm}/\text{W}$ ) - 亮度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )特征曲线的图。

为对比, 使用圆符号( $\circ$ ), 在图 42, 43, 44 和 45 中将具有常规结构的参考元件(ITO/ $\alpha$ -NPD, 600 埃/Alq:C545T=100:1, 700 埃/Liq, 10 埃/Al)的结果作图。

如图所示, 在其中发光单元分隔成 2 个单元的有机 EL 元件中, 最大电流效率 (和量子效率)被改进到如在以上参考元件中有机 EL 元件的两倍。

在实施例 6 的 EL 元件中, 认为如在实施例 1 中那样, 在  $\text{V}_2\text{O}_5$  分子和  $\alpha$ -NPD, 空穴传输芳胺分子之间, 由氧化还原反应形成电荷转移配合物( $\text{V}_2\text{O}_5^- + \alpha\text{-NPD}^+$ )。  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\alpha$ -NPD 的混合层用作电荷产生层。

此外, 在此 EL 元件中, 构成原位反应产生层的材料仅包括含有碱金属离子(实施例 6 中的锂离子)的有机金属配合物。然而, 材料可以是电子传输化合物如浴铜灵和 Alq 和有机金属配合物的混合层(参见日本未决公开专利申请 No.2000-182774)或包括含有一种该金属离子的有机金属配合物的层。

使用包含一种该金属离子的无机化合物的原位反应也可以用于接触在阳极侧上电荷产生层的层, 这是由于已经观察到这样的原位反应通常也用于无机碱金属化合物作为对 Al 阴极等的接触材料(参见参考文献"J. Endo, T. Matsumoto, 和 J. Kido, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41 (2002) pp.L800-L803")。

#### 测试实施例

(电荷产生层等中电阻率的测量)

在此实施例中, 依赖于测试样品电阻率的范围, 采用两种不同的方法测量电阻率( $\Omega\text{cm}$ )。

第一种测量方法可以合适地应用于具有相对大电阻率的测试样品。通过用电极夹住测试样品的层气相沉积层进行测量(参见图 33 和 34)。然后从电场  $E(\text{V}/\text{cm})$ 和电流密度( $\text{A}/\text{cm}^2$ )的比例计算测试样品的

电阻率, 电场  $E$  从施加的电压 ( $V$ ) 和样品沉积层的厚度( $cm$ ), 即, 电极之间的距离获得, 电流密度( $A/cm^2$ )从观察到的电流值( $A$ )和电流流动区域的截面积( $cm^2$ )获得, 即, 电阻率( $\Omega cm$ ) =  $(V/cm) / (A/cm^2)$ .

用于此测量方法的电阻率评价元件可以根据如下方法制造。图 33 是评价设备的平面图, 和 图 34 是其横截面图。

如在上述实施例和参考例中那样, 使用图 10B 所示的金属掩模 40. 通过用于形成有机层和电荷产生层两者的荫罩, 在宽度为约 2mm 的 ITO 电极 16 上, 或宽度为约 2mm 的铝电极 17 上, 沉积所需厚度的测试样品(希望测量其电阻率的材料) 18 。最后, 以一定的方式沉积宽度为约 2mm 的铝电极 17 使得它与 ITO 电极 16 正交。这样获得所需的评价元件。

第二种测量方法可以合适地应用于具有相对小电阻率的测试样品。通过使用具有共面布置结构的电阻率评价元件进行测量。即, 如图 35 和 36 所示, 提供基材 19, 和在基材 19 的相同平表面上, 预先以  $L$  cm 的一定距离下沉积用作阳极 20 和阴极 21 的电极。通过用于确定含有具有一定宽度( $W$  cm)的沉积区域的金属掩模, 在电极沉积的基材上沉积测试材料 22 以获得具有所需厚度( $t$  cm)的沉积层。在此测量方法中, 测试样品的电场  $E(V/cm)$  通过将施加电压 ( $V$ )除以电极之间的距离( $L$  cm)而计算, 和电流密度( $A/cm^2$ )通过将观察到的电流( $A$ )除以电流流过区域的横截面积(在此实施例中,  $W \times t$   $cm^2$ )而计算。测试样品的电阻率( $\Omega cm$ )可以从关于第一种测试方法(夹层方法)描述的公式计算。

图 37 是显示电阻率测量结果的图。在此使用的测试样品是 ITO (透明电极材料),  $V_2O_5$  (根据本发明的电荷产生层),  $V_2O_5$  和  $\alpha$ -NPD 共沉积层 ( $V_2O_5$ :  $\alpha$ -NPD 的三种摩尔比=4:1, 1:1, 1:2) (根据本发明的电荷产生层),  $V_2O_5$  和 2-TNATA 的共沉积层 [ $V_2O_5$ : 2-TNATA = 4:1 (摩尔比) (根据本发明的电荷产生层)],  $\alpha$ -NPD, Cs 和浴铜灵的共沉积层 [Cs :浴铜灵= 1:1 (摩尔比)(发光单元中的电子注入层)], 和 Alq (发光材料)。



对于 ITO,  $V_2O_5$  和  $\alpha$ -NPD 共沉积层, 和  $V_2O_5$  和 2-TNATA 共沉积层, 使用含有共面布置结构的测量元件测量电阻率(共面布置方法), 和对于  $\alpha$ -NPD, Cs 和浴铜灵的共沉积层, 和 Alq3, 使用含有夹层结构的测量元件测量电阻率(夹层). 此外, 厚度为 1000 埃的  $\alpha$ -NPD 由含有夹层结构的测量元件测量, 其中  $V_2O_5$  和  $\alpha$ -NPD 的混合层(根据本发明电荷产生层的组合物) 在接触两个电极的部分上较薄地形成 50 埃以使从电极的电荷注入是欧姆性的。

此外, 关于  $V_2O_5$ , 其电阻率通过使用共面布置方法和夹层方法测量, 结果是可以测得基本相同的电阻率而不管应用方法的差异。

共面布置方法:

- ITO  $4.6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$
- $V_2O_5$   $7.2 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$
- ▲  $V_2O_5$  和  $\alpha$ -NPD 共沉积层( $V_2O_5$ : $\alpha$ -NPD=4:1)  $2.0 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$
- ◇  $V_2O_5$  和  $\alpha$ -NPD 共沉积层( $V_2O_5$ : $\alpha$ -NPD=1:1)  $3.6 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$
- +  $V_2O_5$  和  $\alpha$ -NPD 共沉积层( $V_2O_5$ : $\alpha$ -NPD=1:2)  $2.9 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$
- $V_2O_5$  和 2-TNATA 的共沉积层( $V_2O_5$ :2-TNATA=4:1)  $5.8 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$

夹层方法:

- △ ITO/ $V_2O_5$ /Al  $2.8 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$
- ▼ ITO/ $\alpha$ -NPD/Al  $1.5 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$
- ITO/ $V_2O_5$ : $\alpha$ -NPD(50 埃)/ $\alpha$ -NPD(1000 埃)/ $V_2O_5$ : $\alpha$ -NPD(50 埃)/Al  $8.0 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$
- × Al/Alq3/Al  $6 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$
- | ITO/Cs:浴铜灵/Al  $2 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$

图 40 显示在  $V_2O_5$  和  $\alpha$ -NPD 共沉积层混合比 (摩尔分数), 和电阻率之间的关系。如图 40 所示, 由于两种材料的混合, 根据本发明的电荷产生层指示比每种材料更低的电阻率。此结果建议由电子转移引起的氧化还原反应的存在, 即电荷转移配合物的形成。因此, 发现电

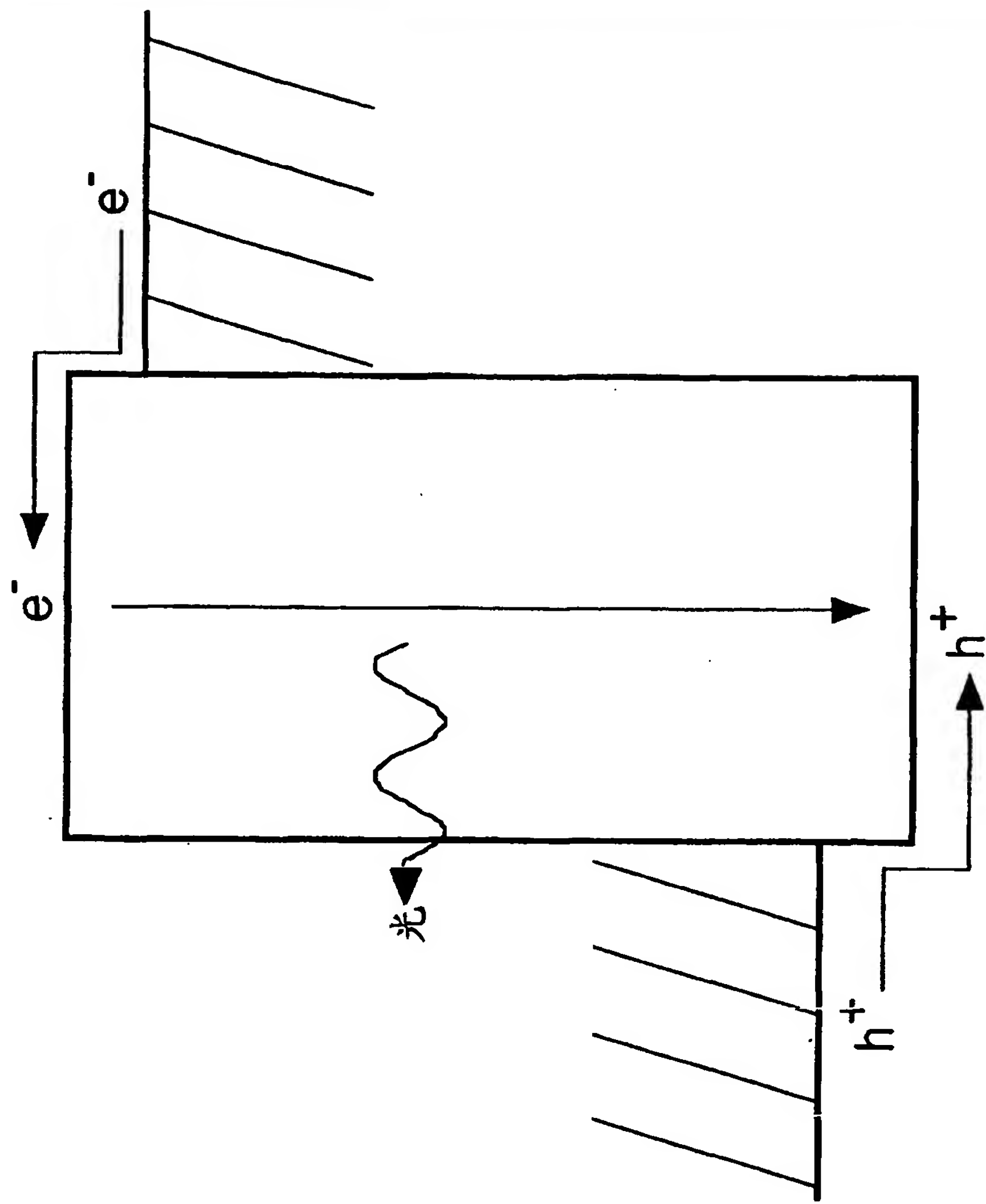
荷产生层的电阻率可以依赖于接触电子接收化合物如  $V_2O_5$  与空穴传输材料的方式, 使用合适的方法如层叠或混合而变化。

如上所述, 由于本发明的 EL 元件含有这样的结构, 其中两个或多个发光单元布置在电极之间同时发光单元由电绝缘电荷产生层分隔, 可以获得具有长操作寿命和高亮度区域的 EL 元件而不太多增加电流密度。此外, 不必须在制造期间, 特别是在两个或多个发光单元和电荷产生层的形成期间, 经常改变和精确布置用于确定气相沉积区域的荫罩。此外, 在简单矩阵类型显示设备的制造中, 不要求进行可在阴极线形成中引起断路的危险的操作, 因此使得保持高制造率, 和有效和稳定地制造具有高亮度和长操作寿命的有机 EL 元件。

另外, 当 EL 元件应用于照明设备的制造时, 因为由于电极材料电阻的电压降低可以减少, 可以在大表面积内达到均匀的光发射。相似地, 如果 EL 元件应用于具有简单矩阵结构的显示设备的制造, 因为由于布线电阻和基材温度增加的电压降低可以极大地减少, 可以达到不能使用常规 EL 元件获得的大表面积简单基体显示设备。

可以在在此描述的本发明具体实施例中进行明显的改进, 这样的改进在本发明的精神和范围之内。应说明的是在此包含的所有内容是说明性的并不限制本发明的范围。

图1 现有技术



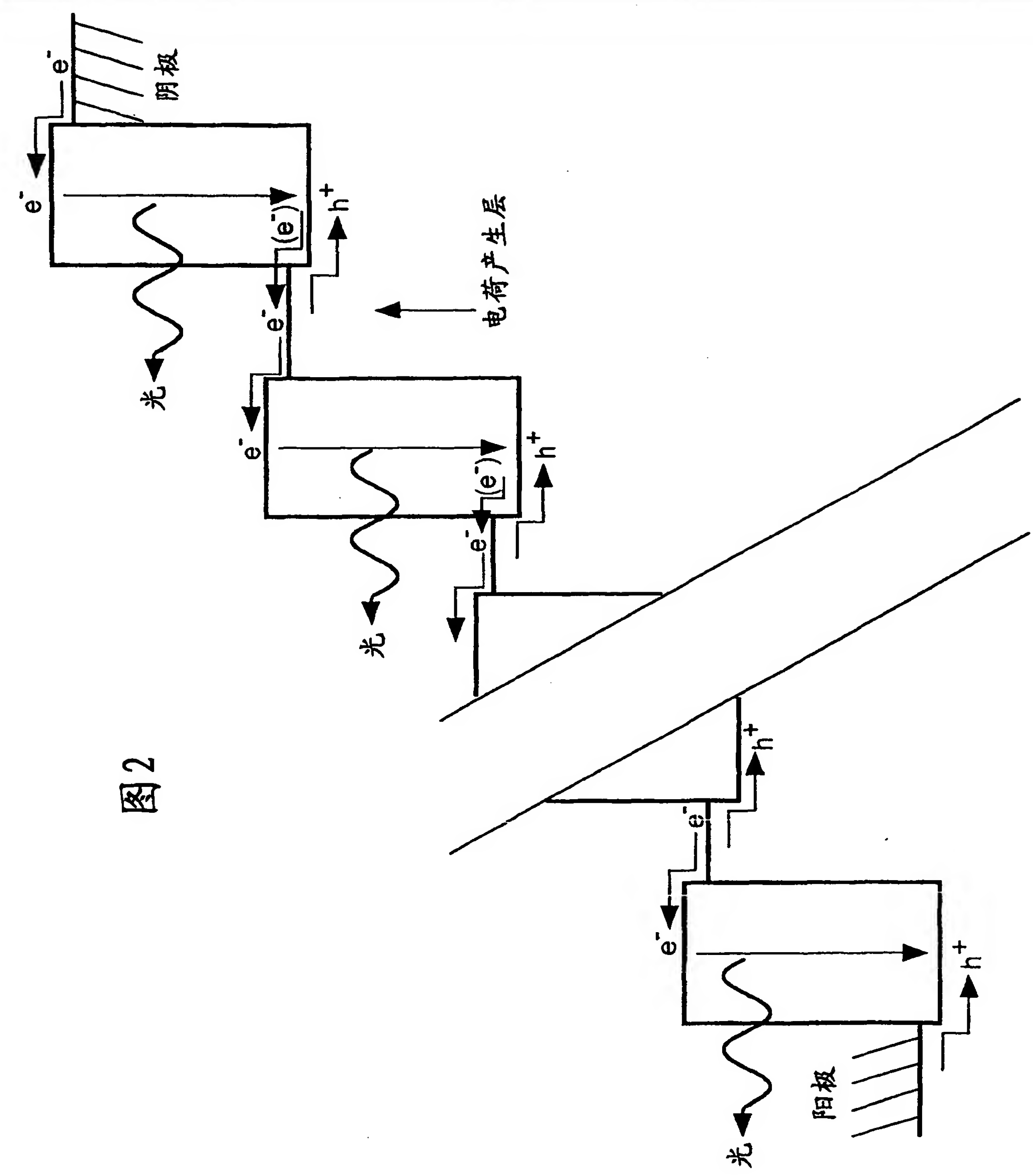


图2



图4

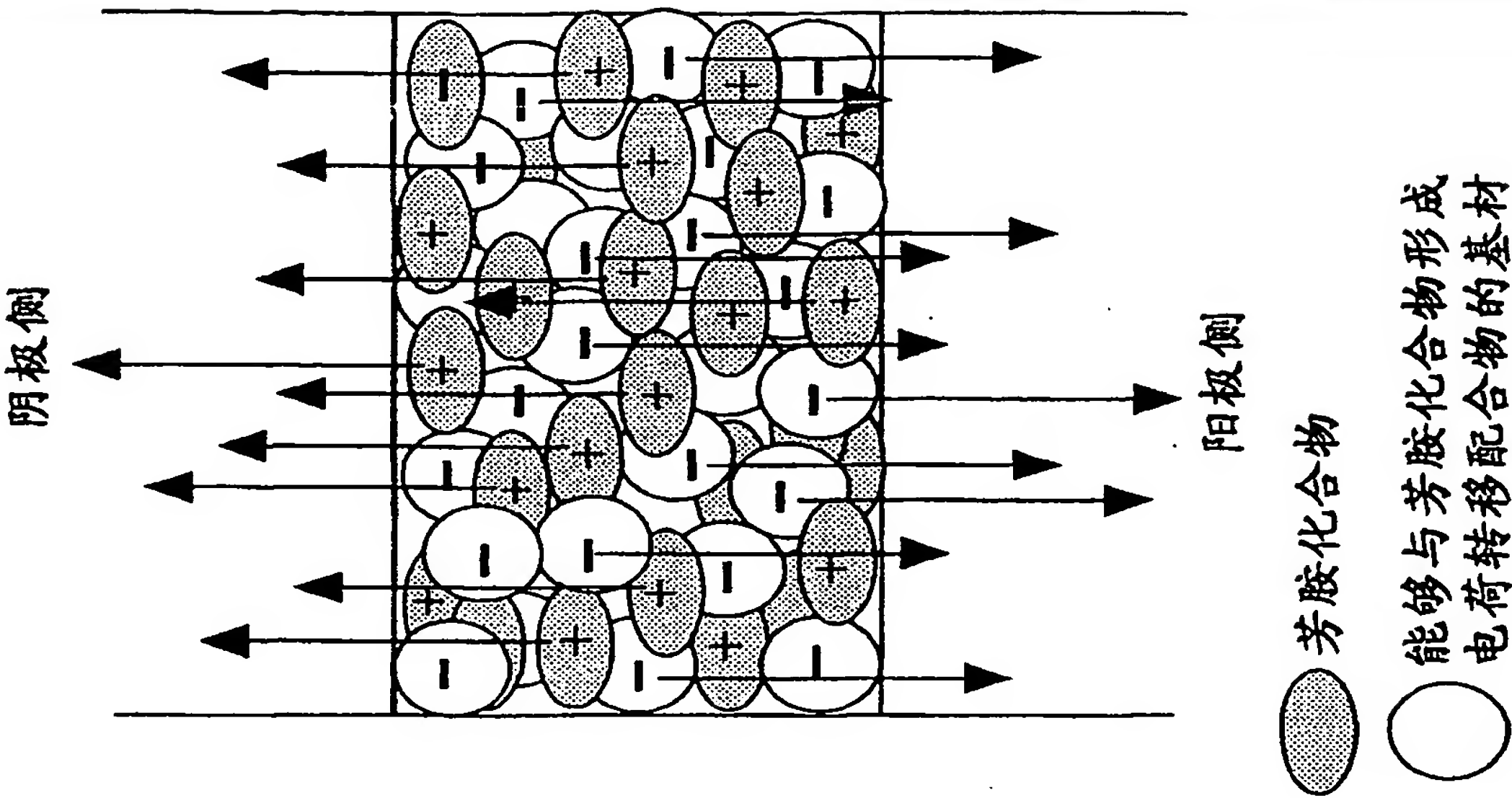


图3

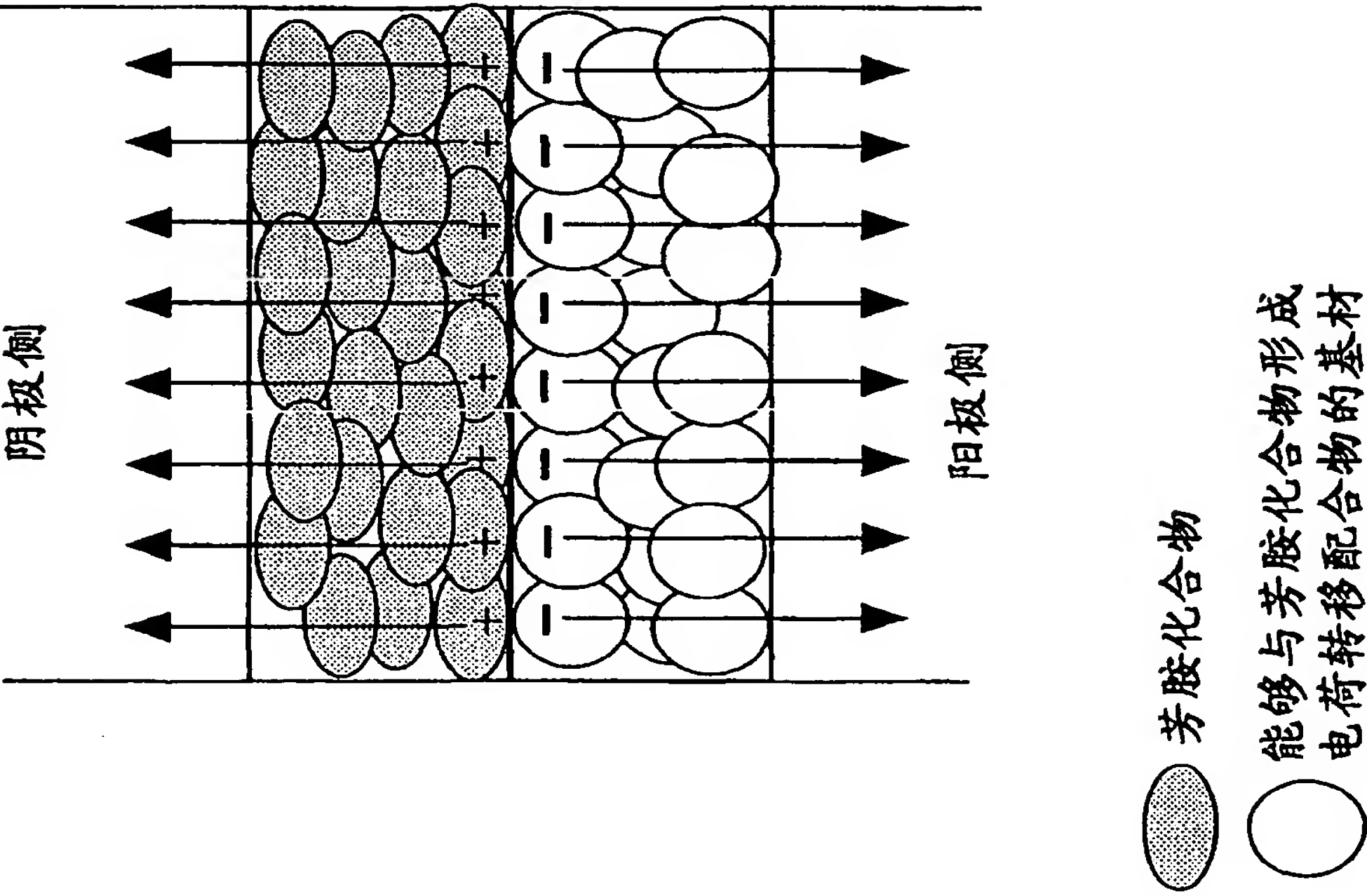


图5

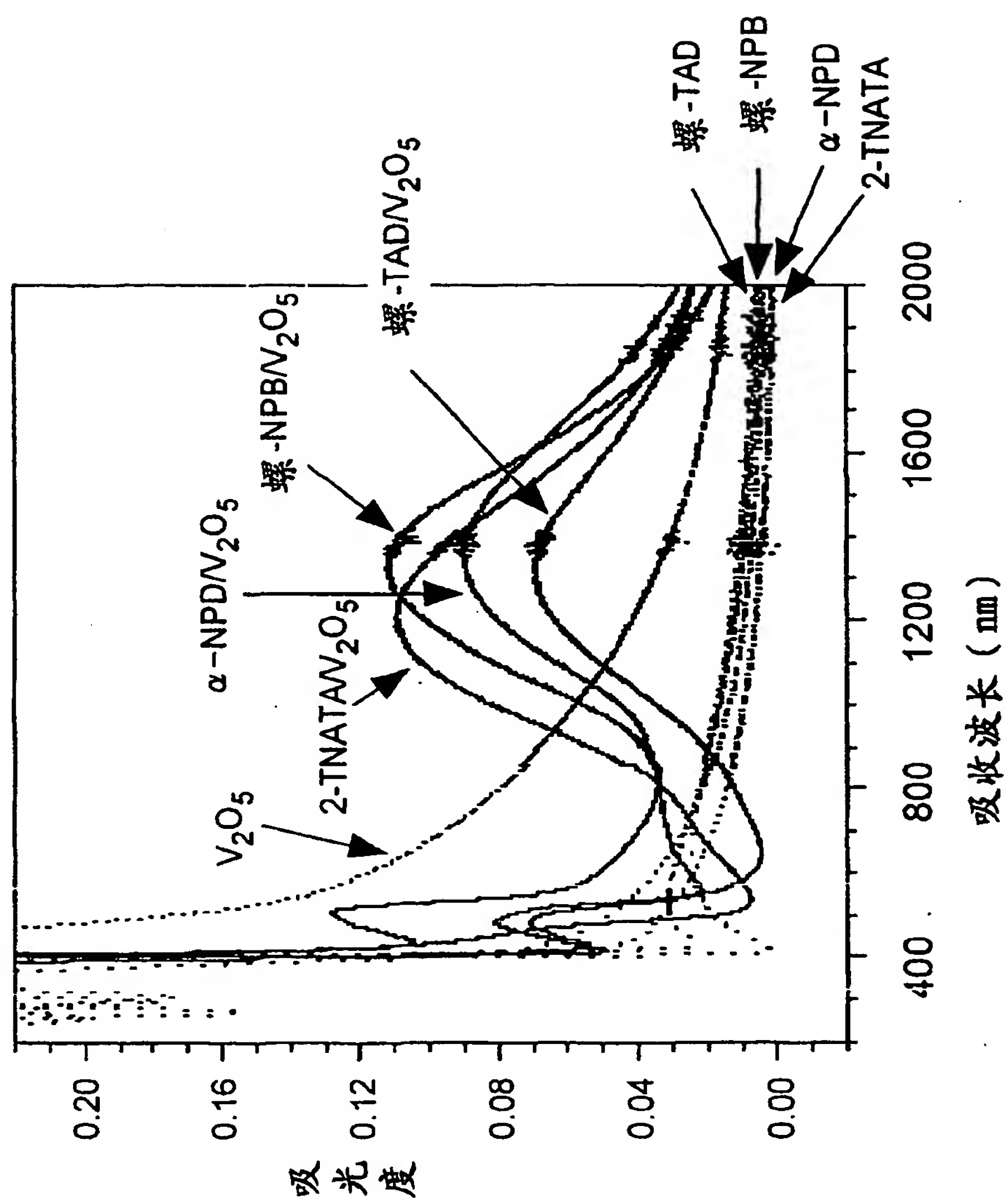


图6

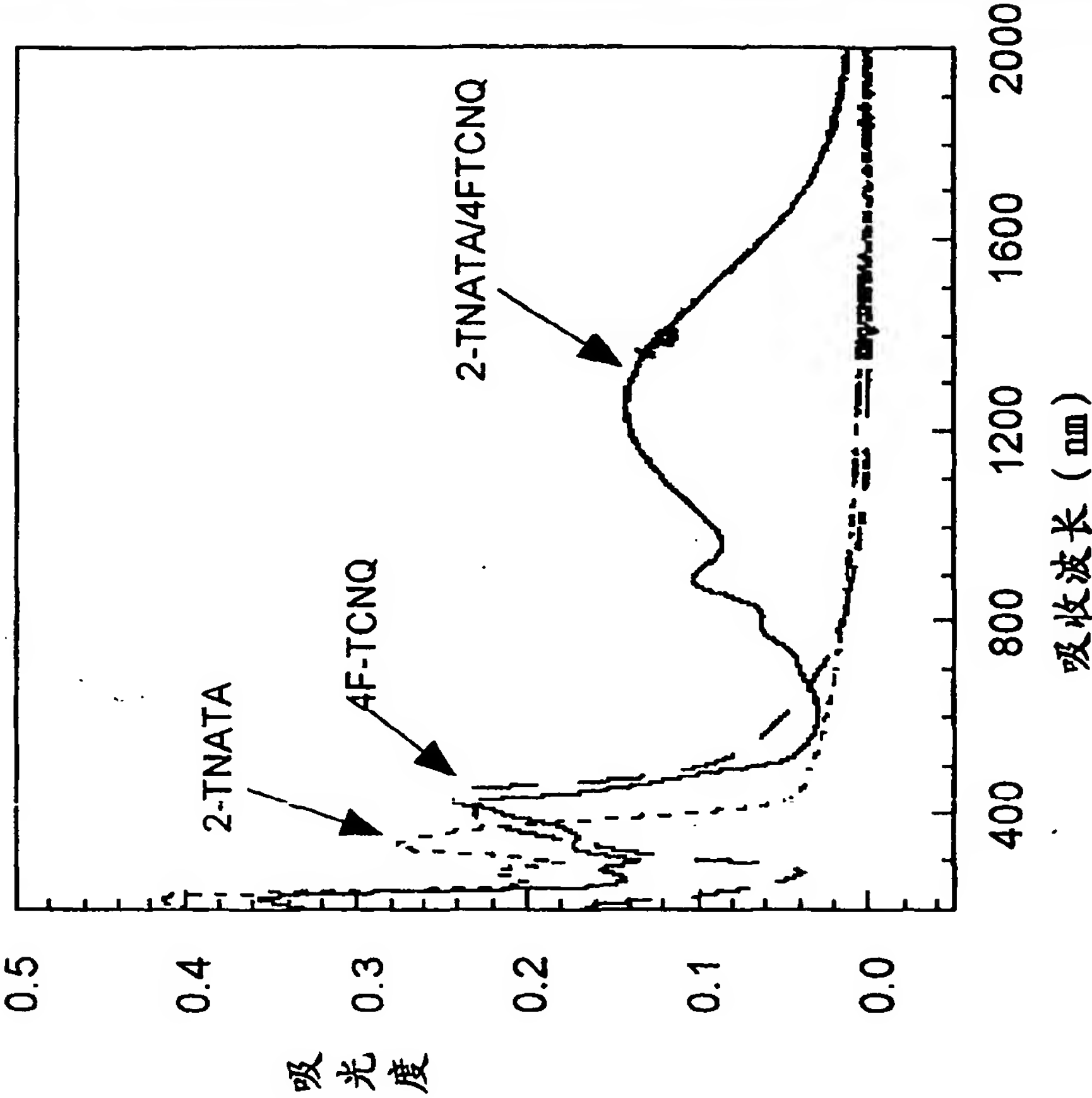


图7

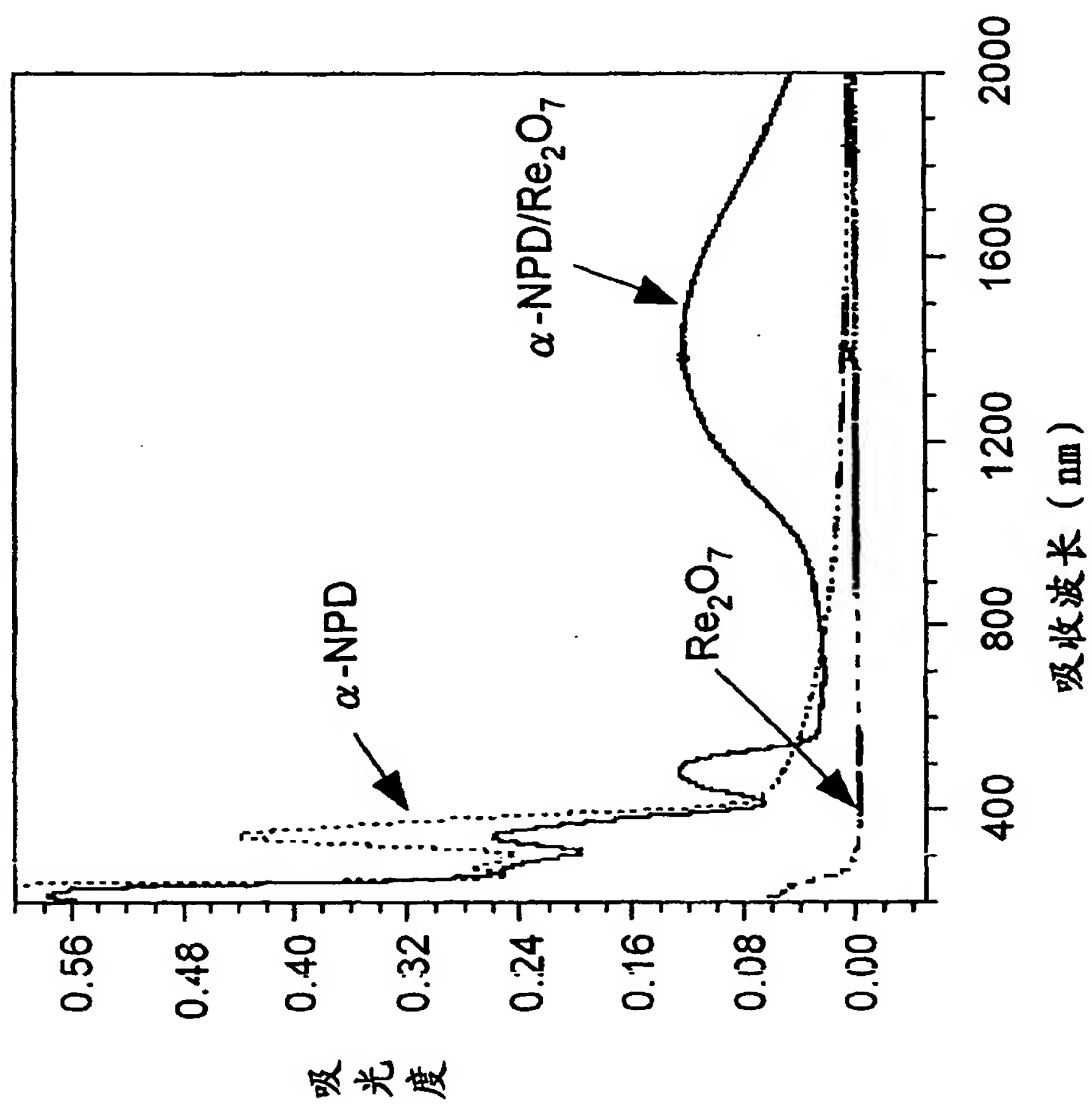




图8

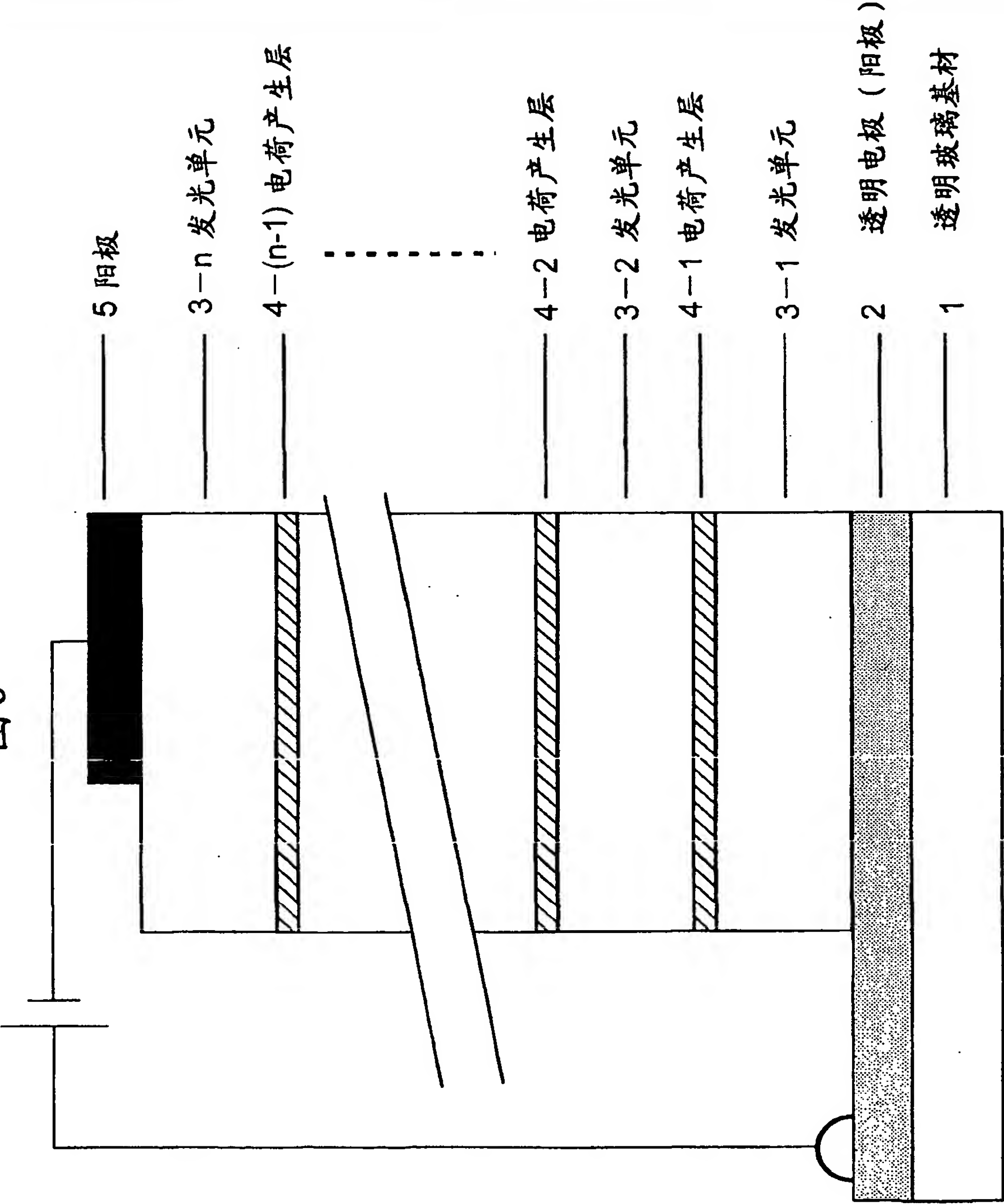


图9

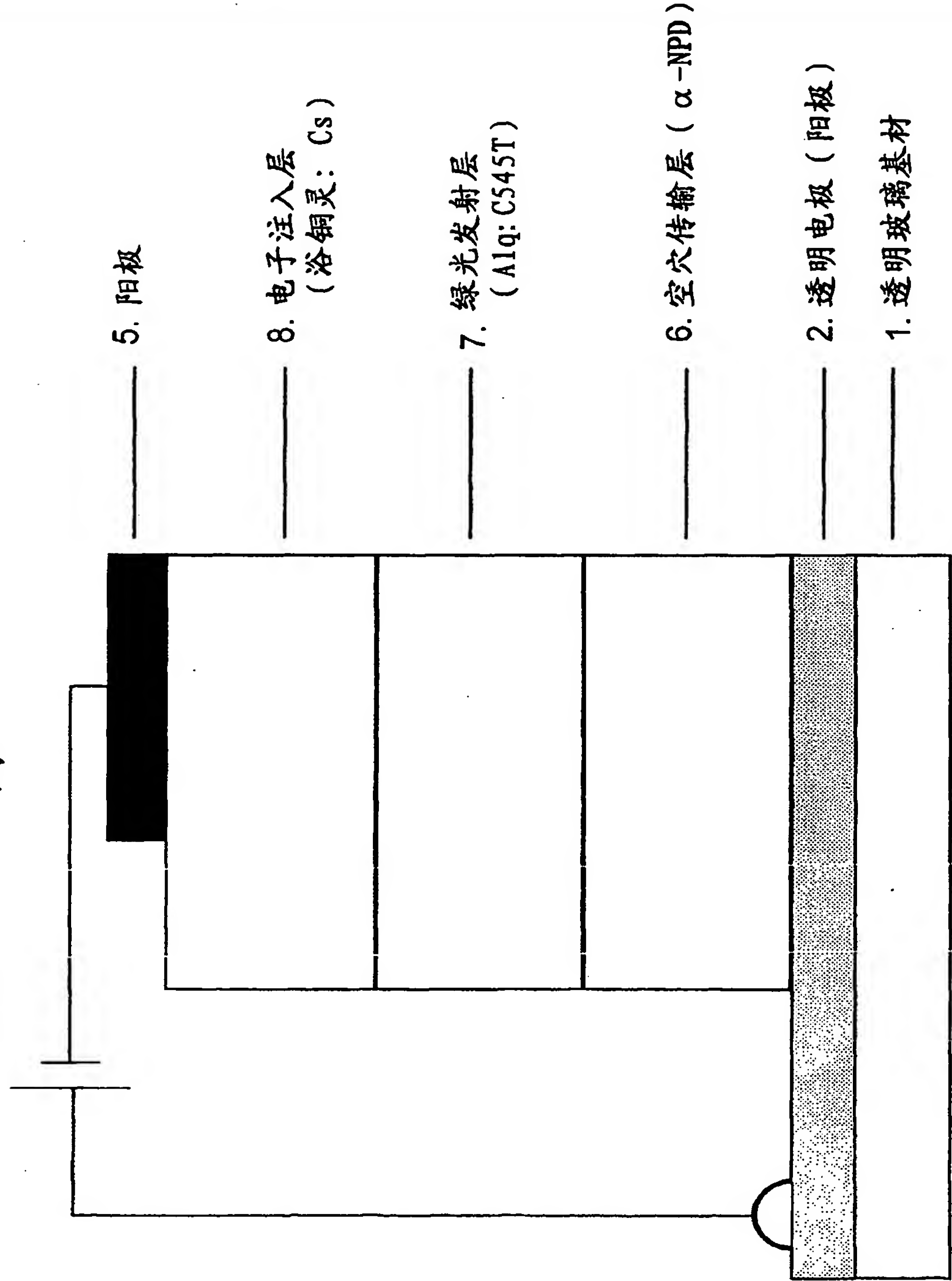


图 10A

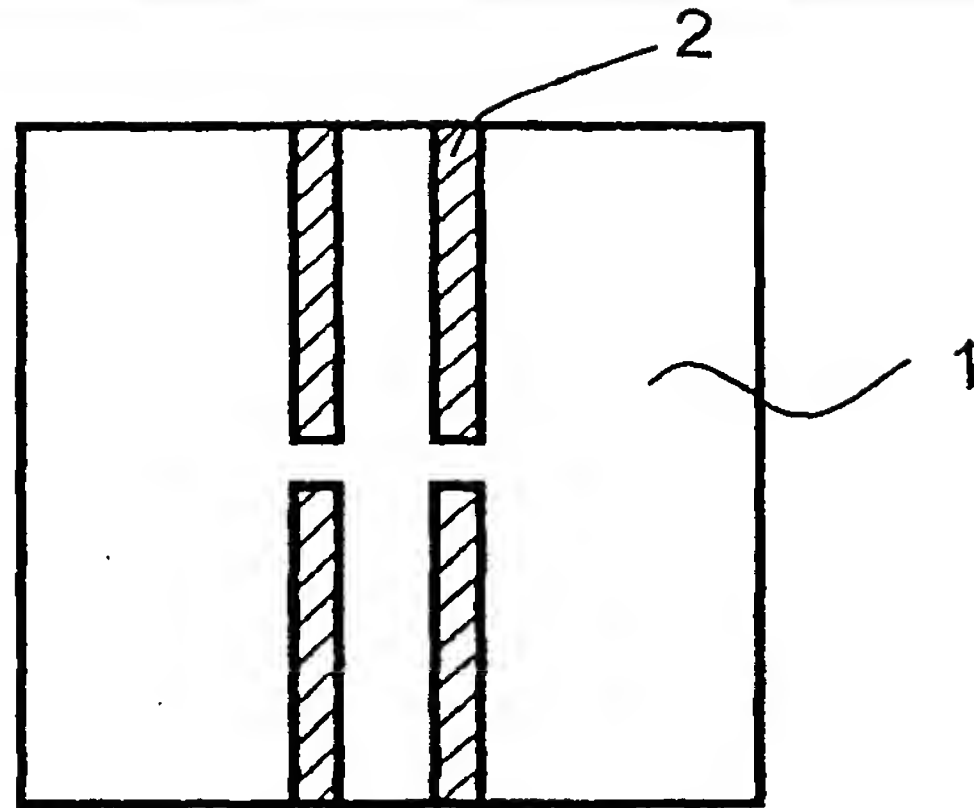


图 10B

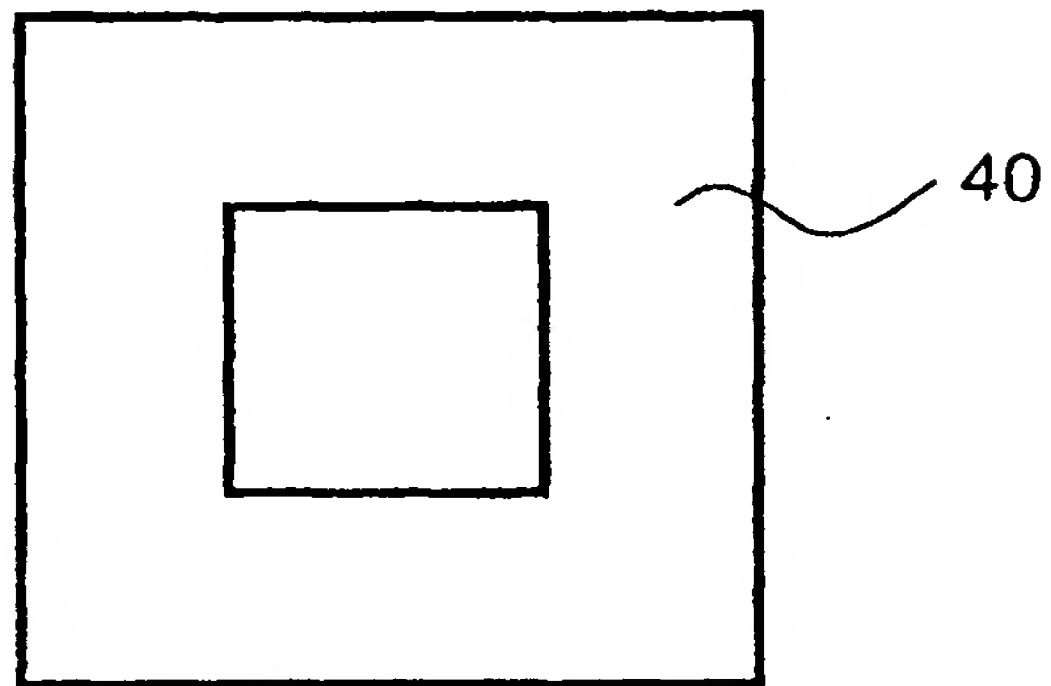


图 10C

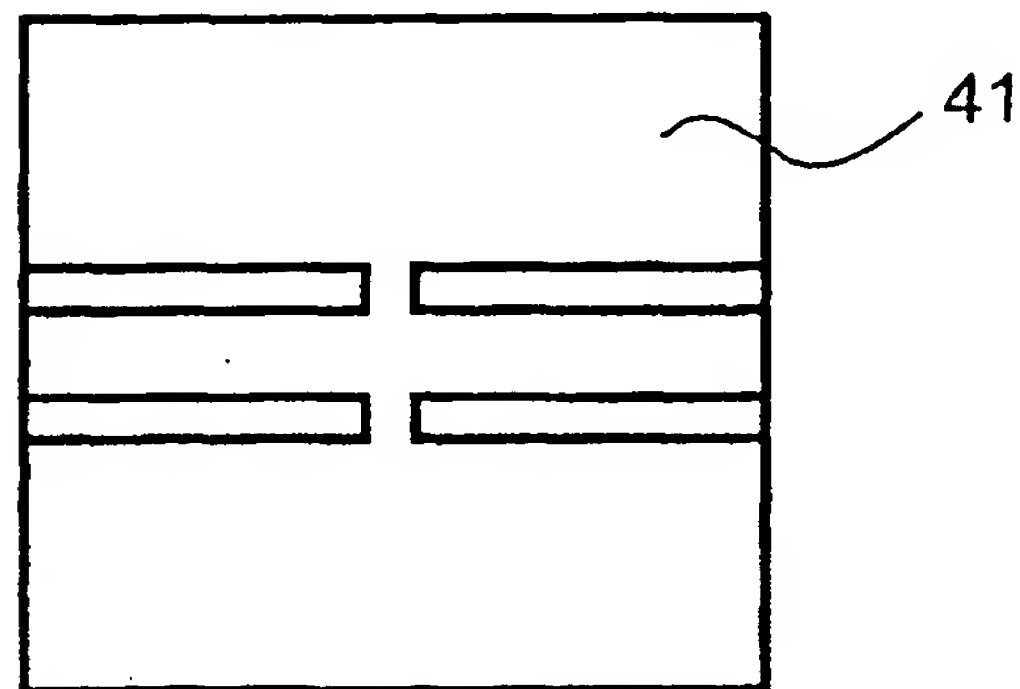


图 10D

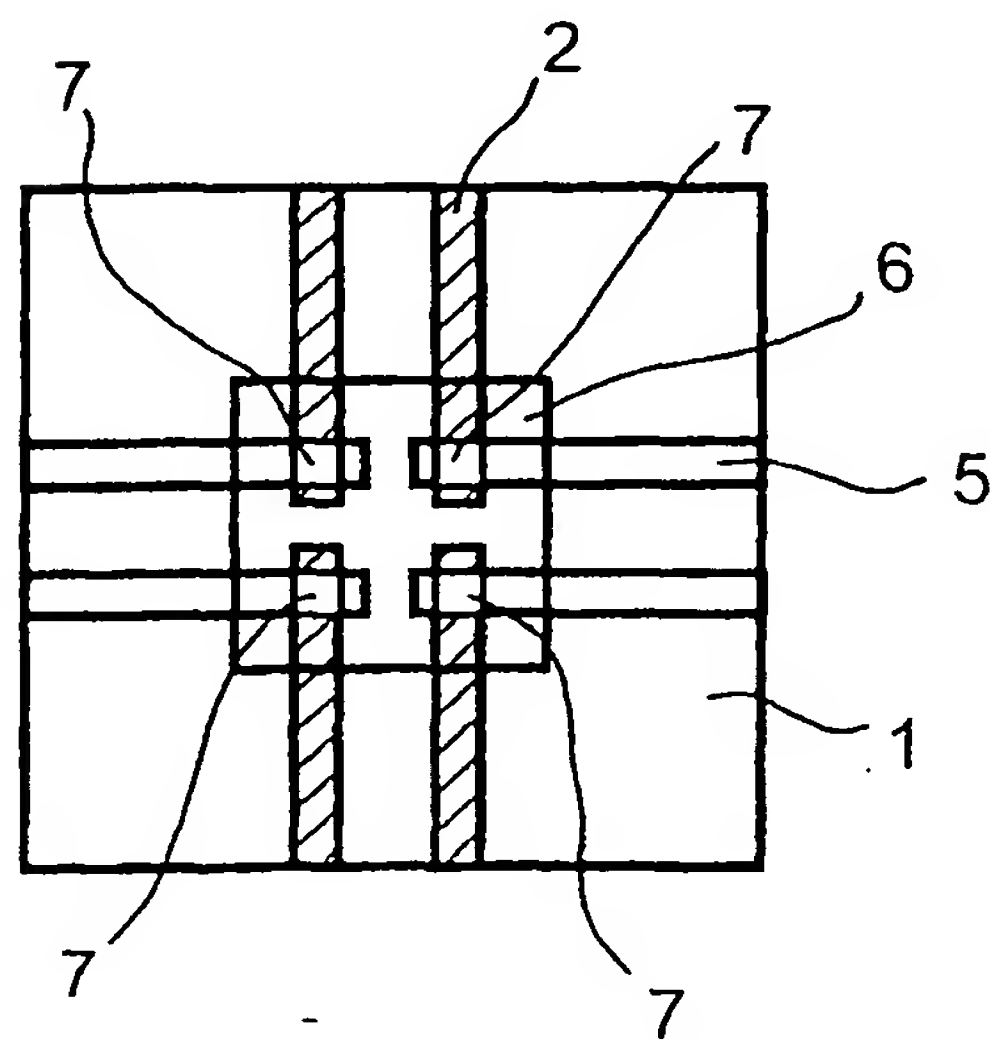


图11

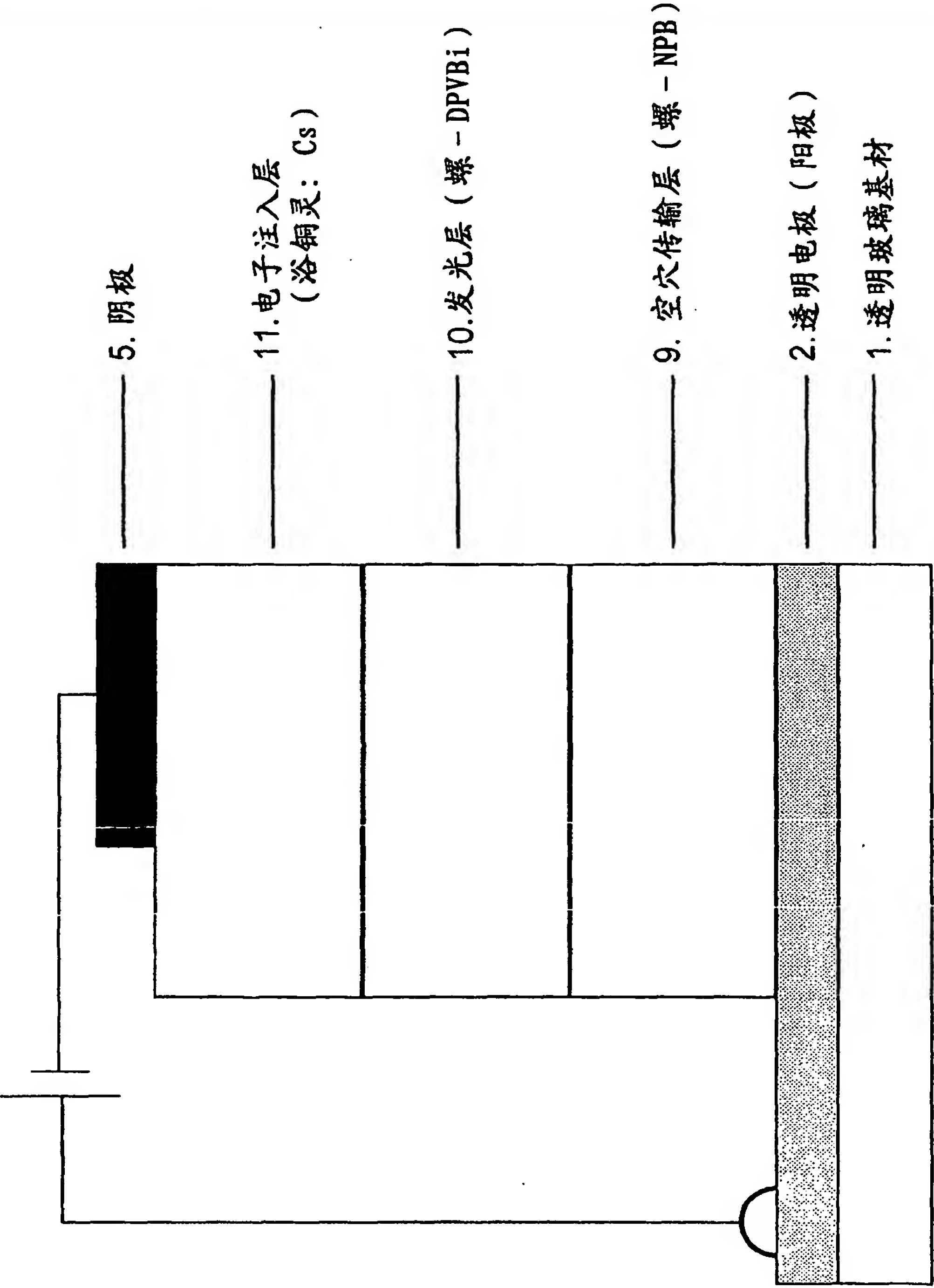




图12

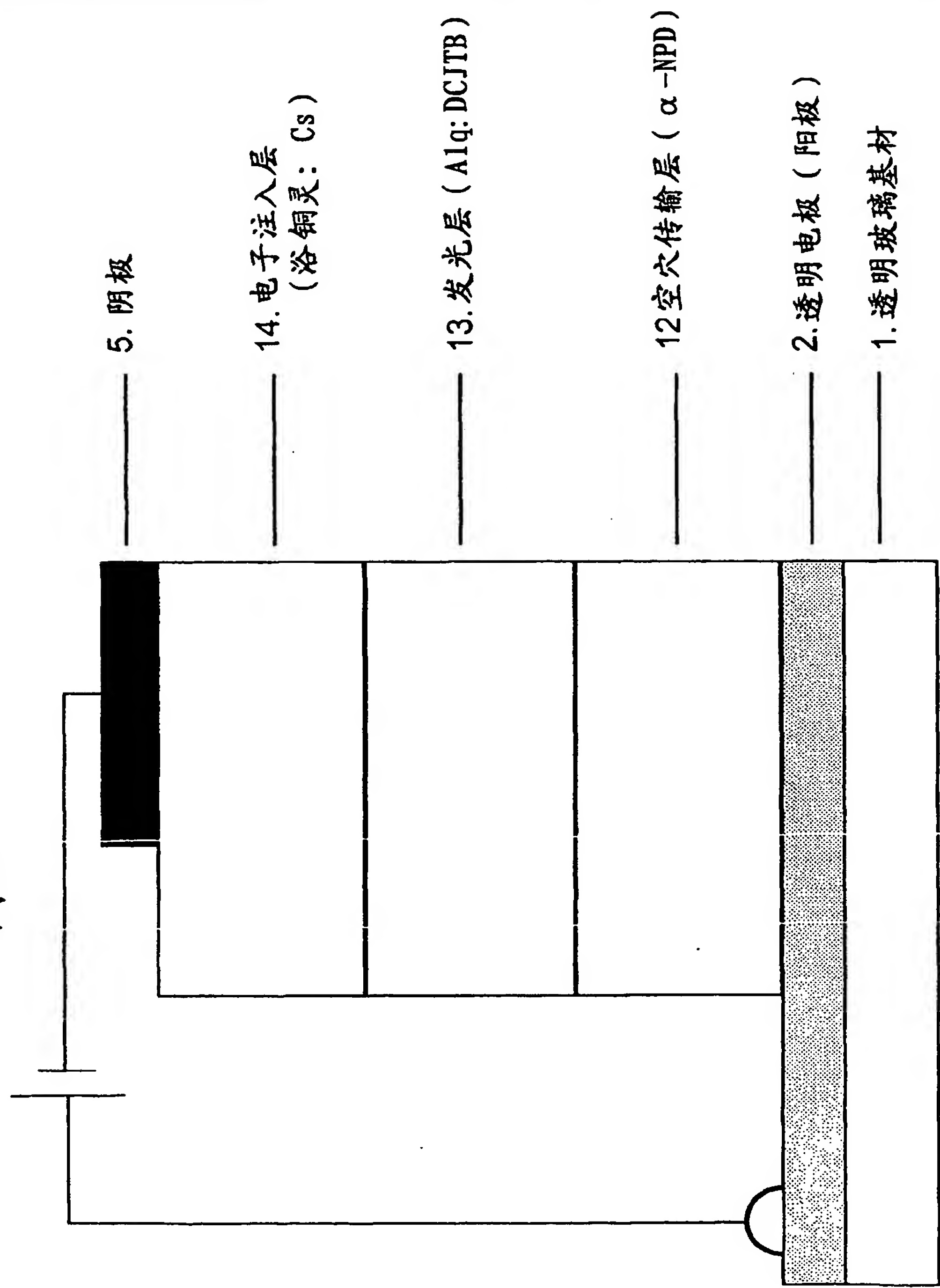


图13

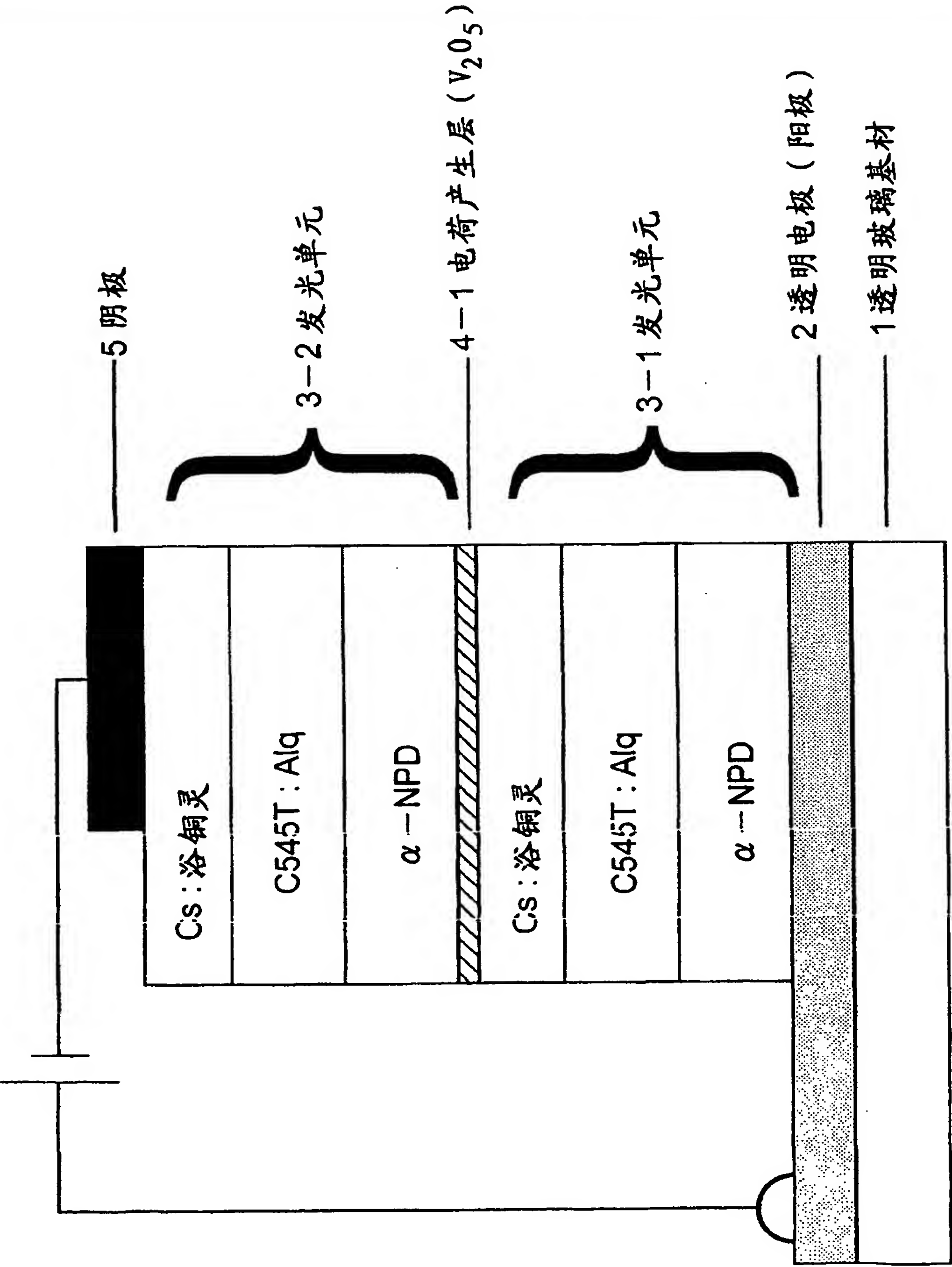


图14

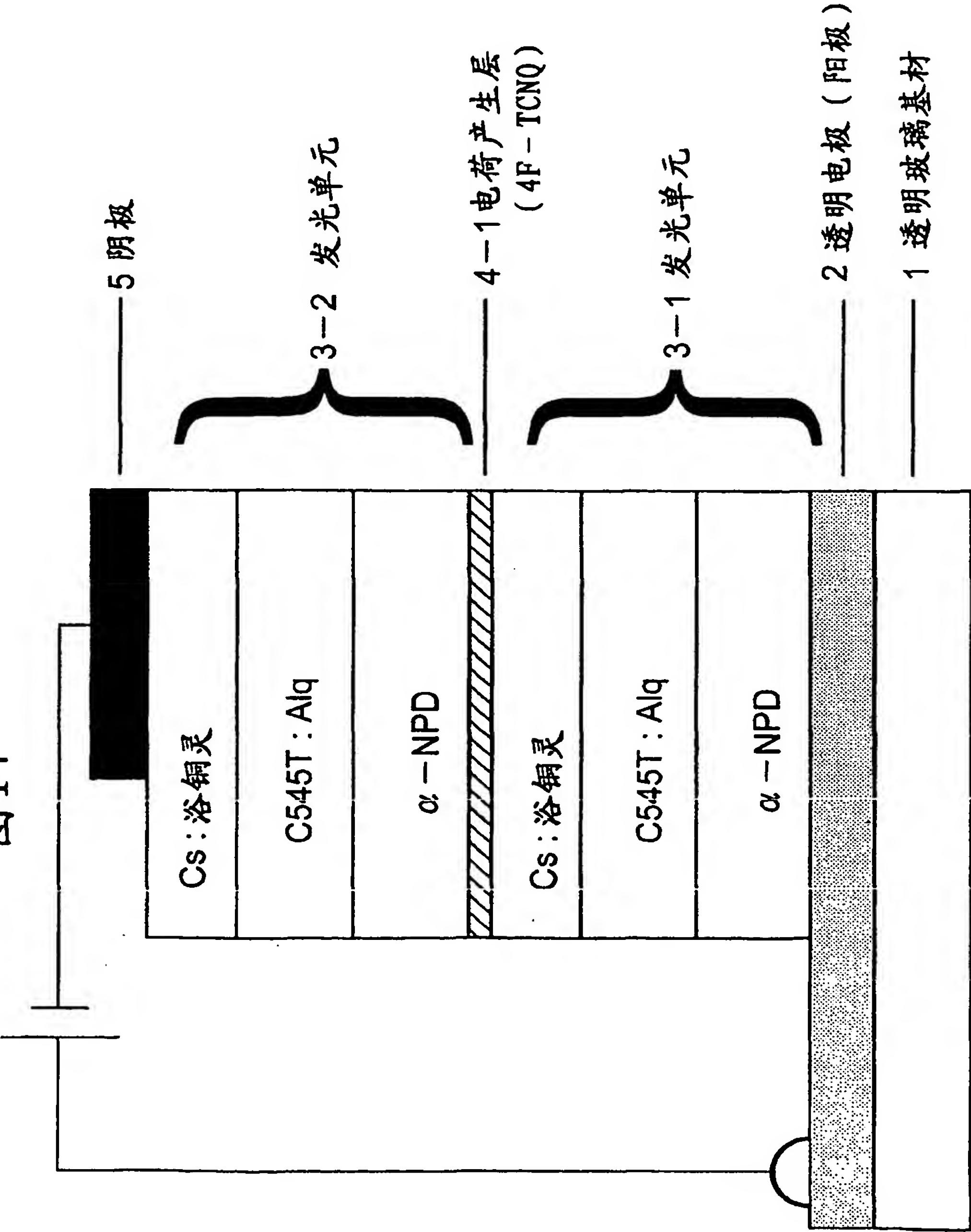


图15

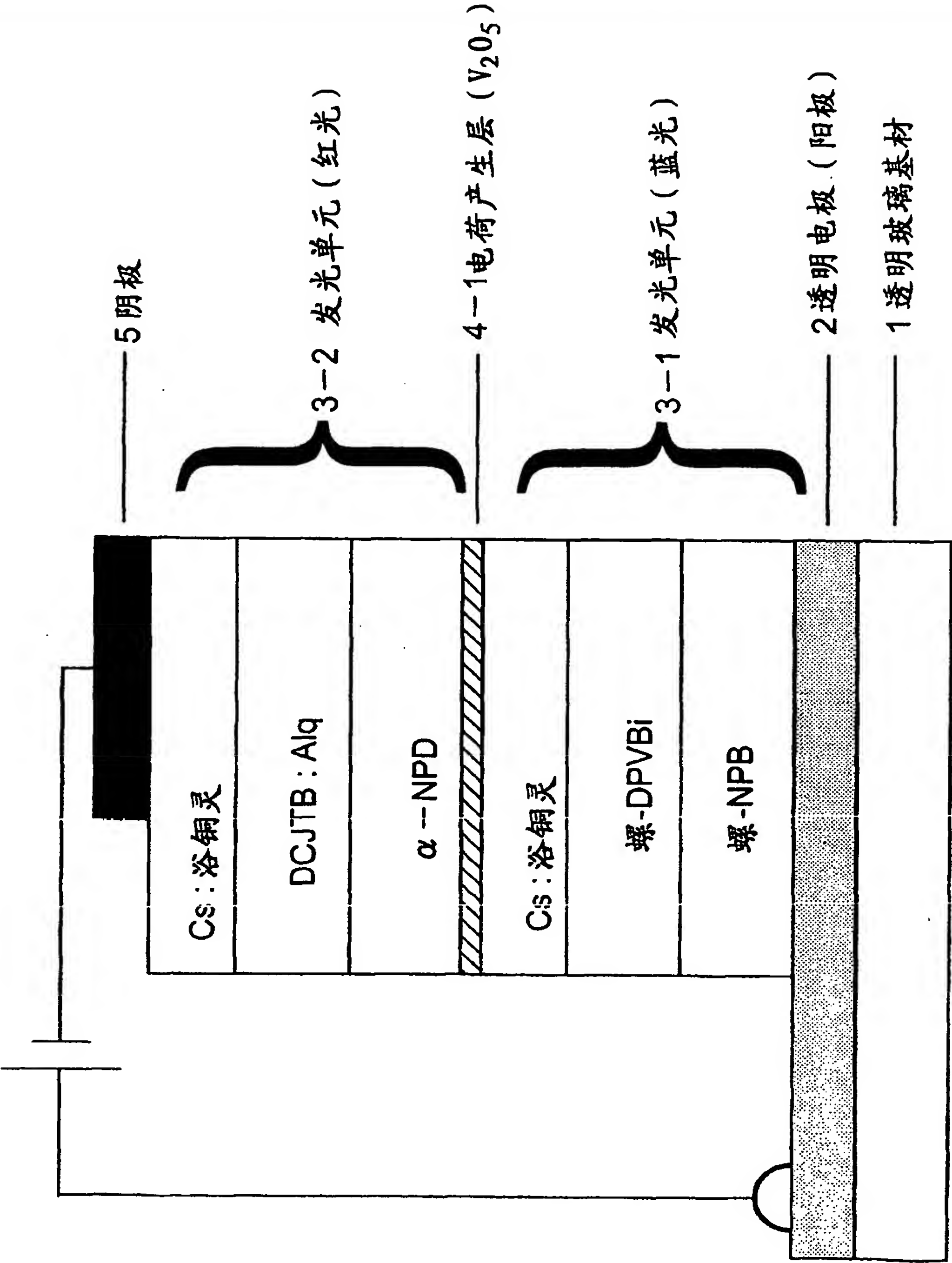




图16

——根据参考例1元件的发射光谱  
--根据实施例1元件的发射光谱  
.....根据实施例14元件具有48cd/A电流效率的发射光谱

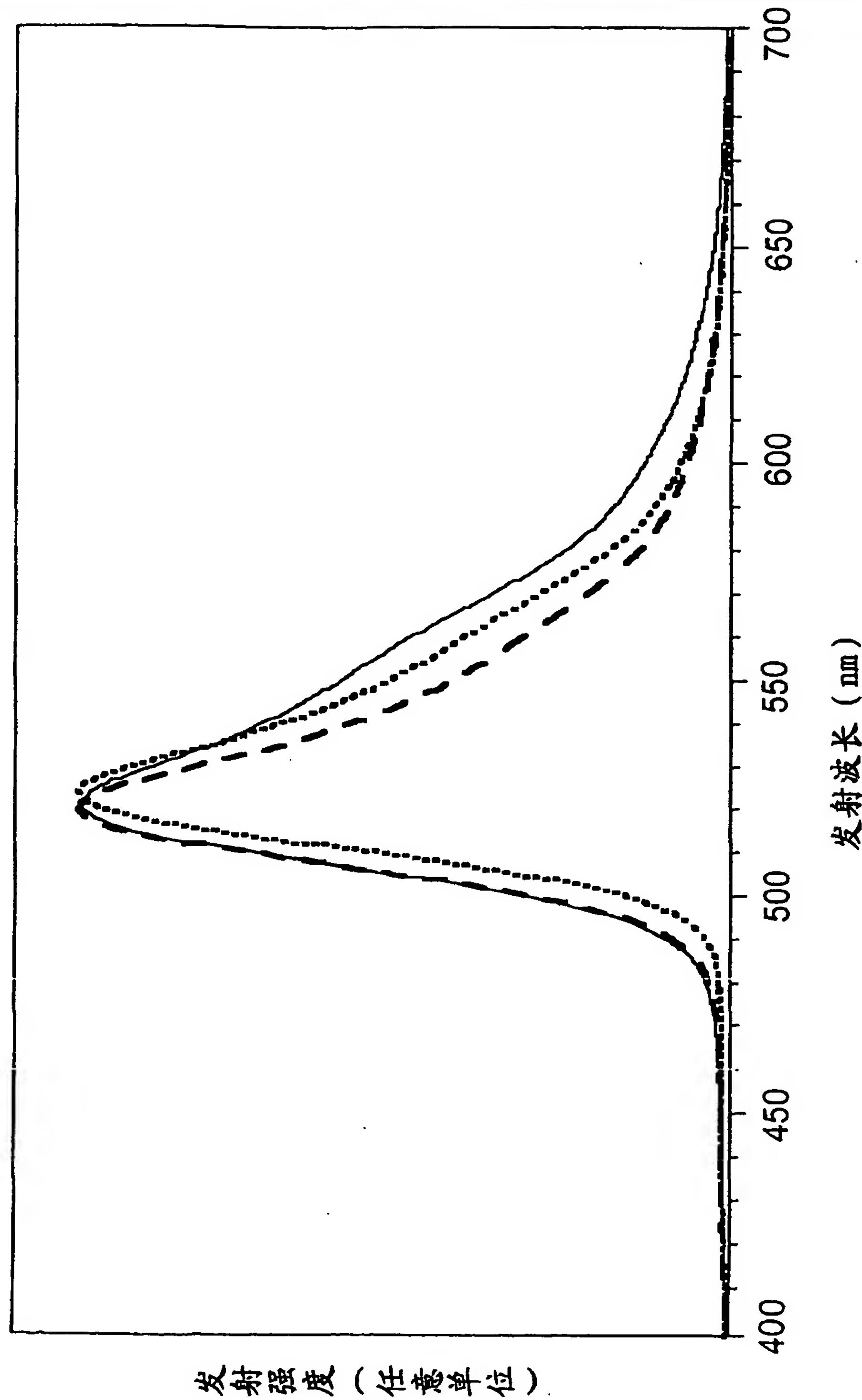


图17

— 实施例3的元件 (层叠粉红光发射元件)  
..... 参考例2的元件 (蓝光发射元件)  
- - - 参考例3的元件 (红光发射元件)

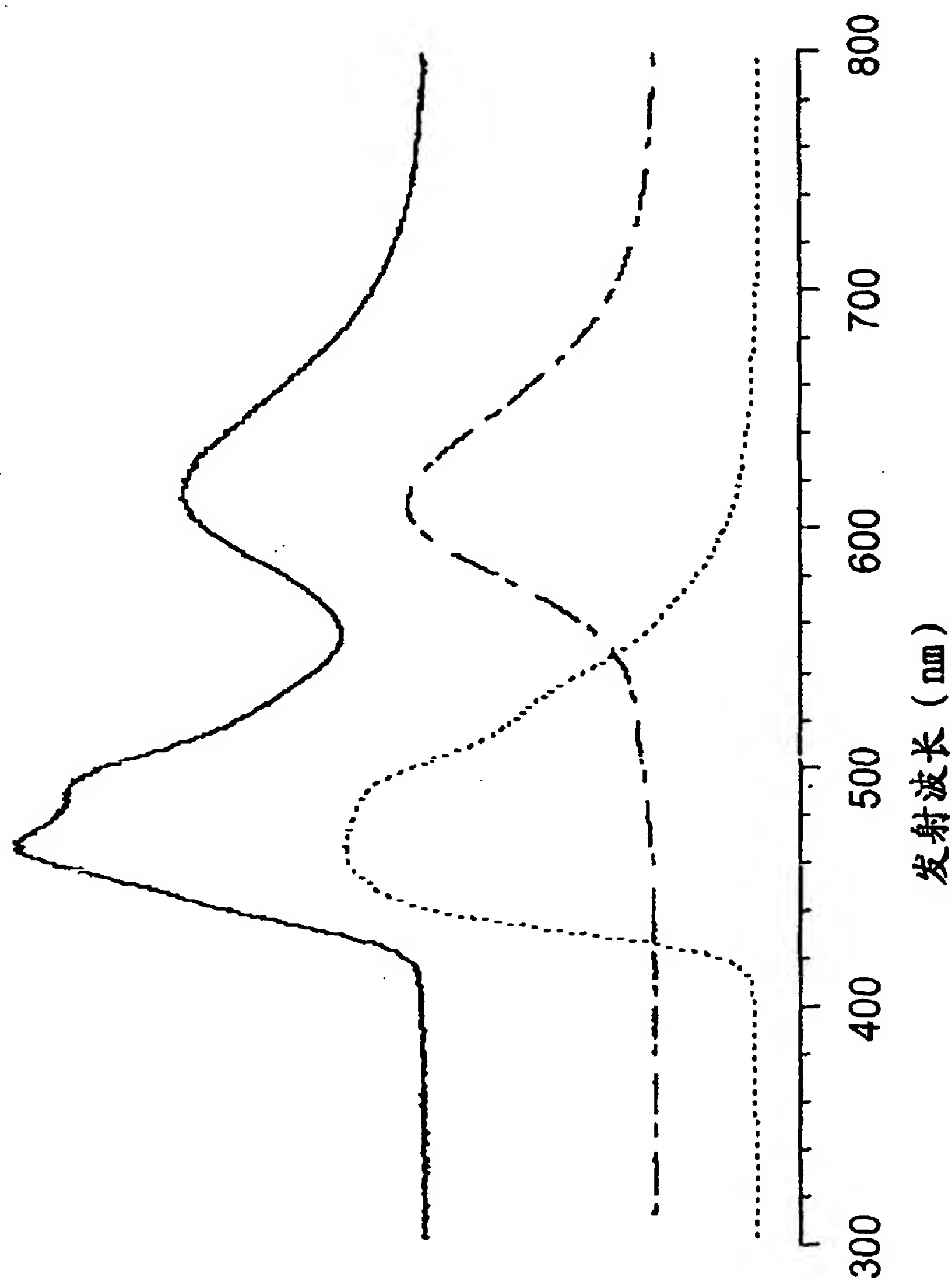


图18

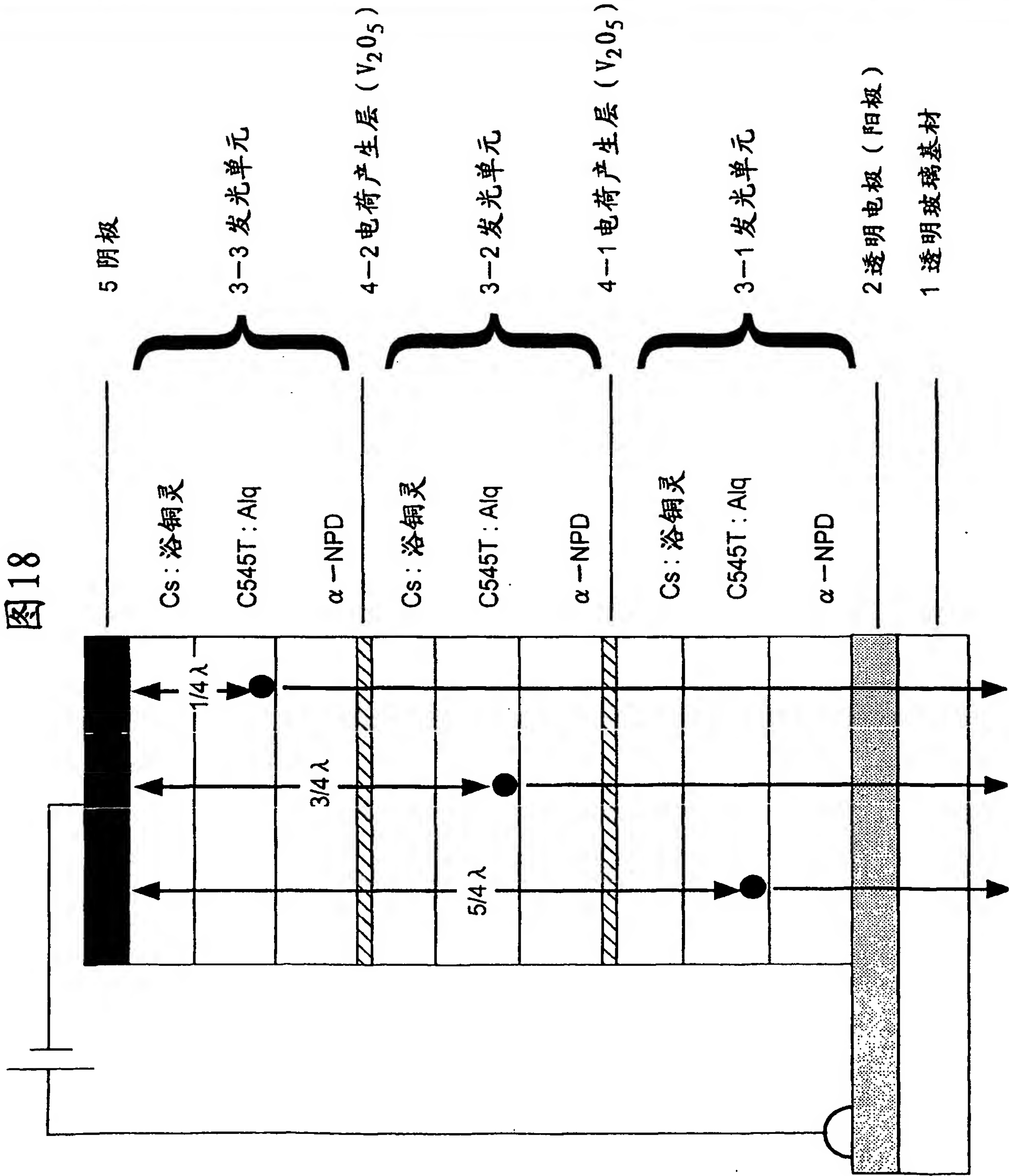


图19

- ITO/ $\alpha$ -NPD(70)/Alq<sub>3</sub>:C545T(60)/Cs:浴铜灵 (10)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(30)  
/  $\alpha$ -NPD(30)/Alq<sub>3</sub>:C545T(60)/Cs:浴铜灵 (10)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(30)  
/  $\alpha$ -NPD(30)/Alq<sub>3</sub>:C545T(60)/Cs:浴铜灵 (10)/Al
- - ITO/ $\alpha$ -NPD(70)/Alq<sub>3</sub>:C545T(60)/Cs:浴铜灵 (10)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(30)  
/  $\alpha$ -NPD(50)/Alq<sub>3</sub>:C545T(60)/Cs:浴铜灵 (10)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(30)  
/  $\alpha$ -NPD(50)/Alq<sub>3</sub>:C545T(60)/Cs:浴铜灵 (10)/Al
- ..... ITO/ $\alpha$ -NPD(70)/Alq<sub>3</sub>:C545T(60)/Cs:浴铜灵 (10)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(30)  
/  $\alpha$ -NPD(70)/Alq<sub>3</sub>:C545T(60)/Cs:浴铜灵 (10)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(30)  
/  $\alpha$ -NPD(70)/Alq<sub>3</sub>:C545T(60)/Cs:浴铜灵 (10)/Al

括号所示为层厚度 (单位: nm)

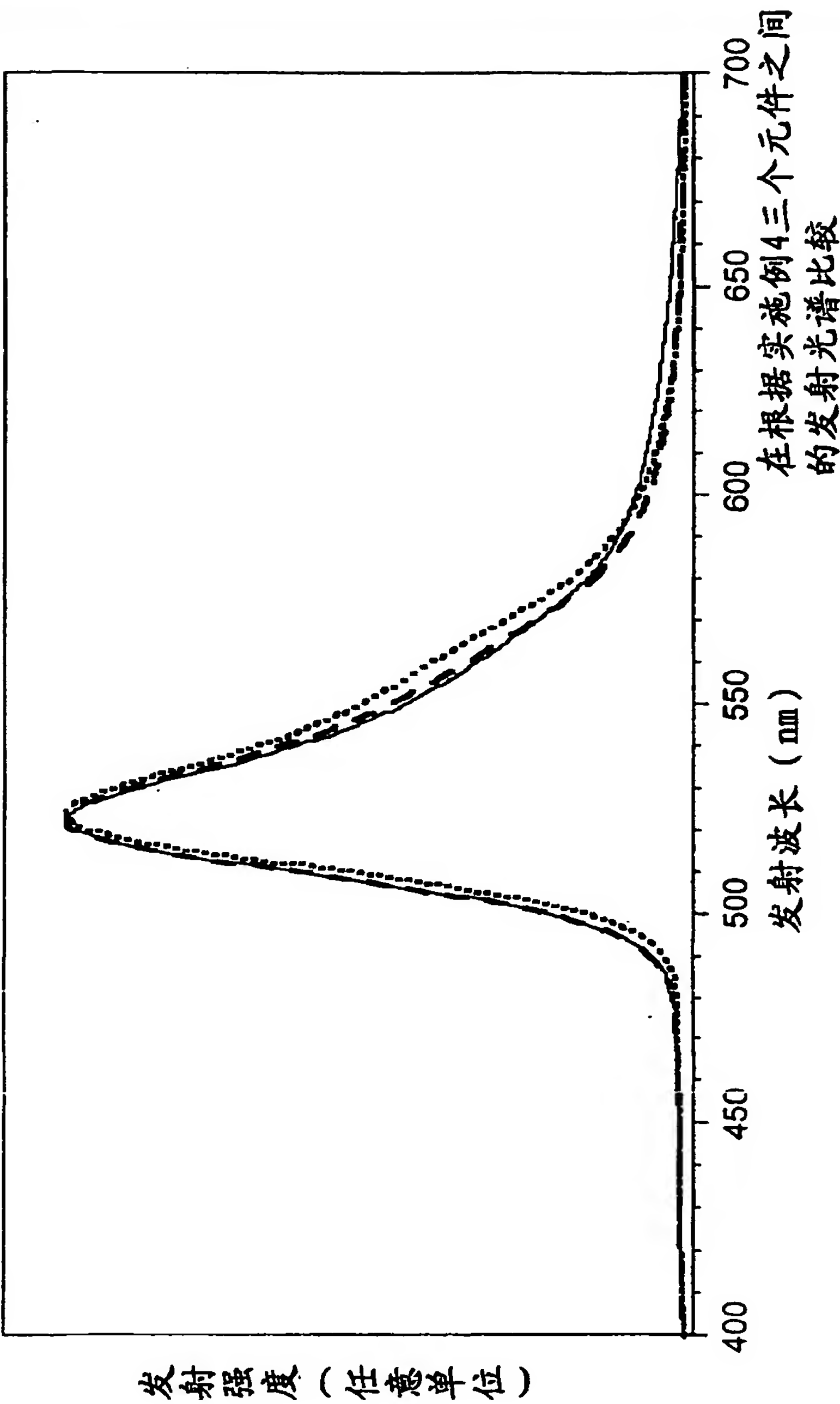




图 20

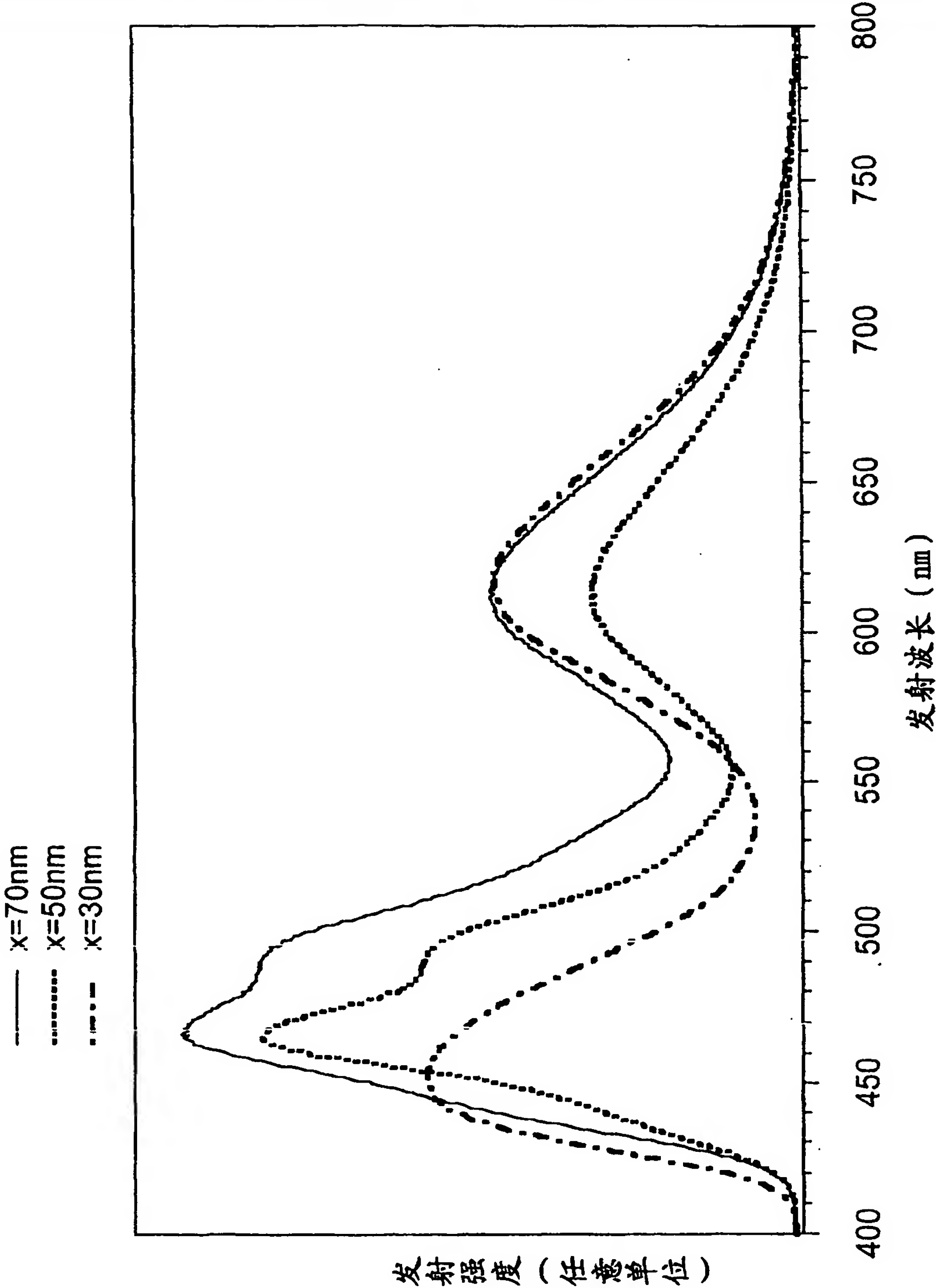


图21

- 根据实施例1的元件  
+ 根据实施例2的元件  
○ 根据参考例1的元件

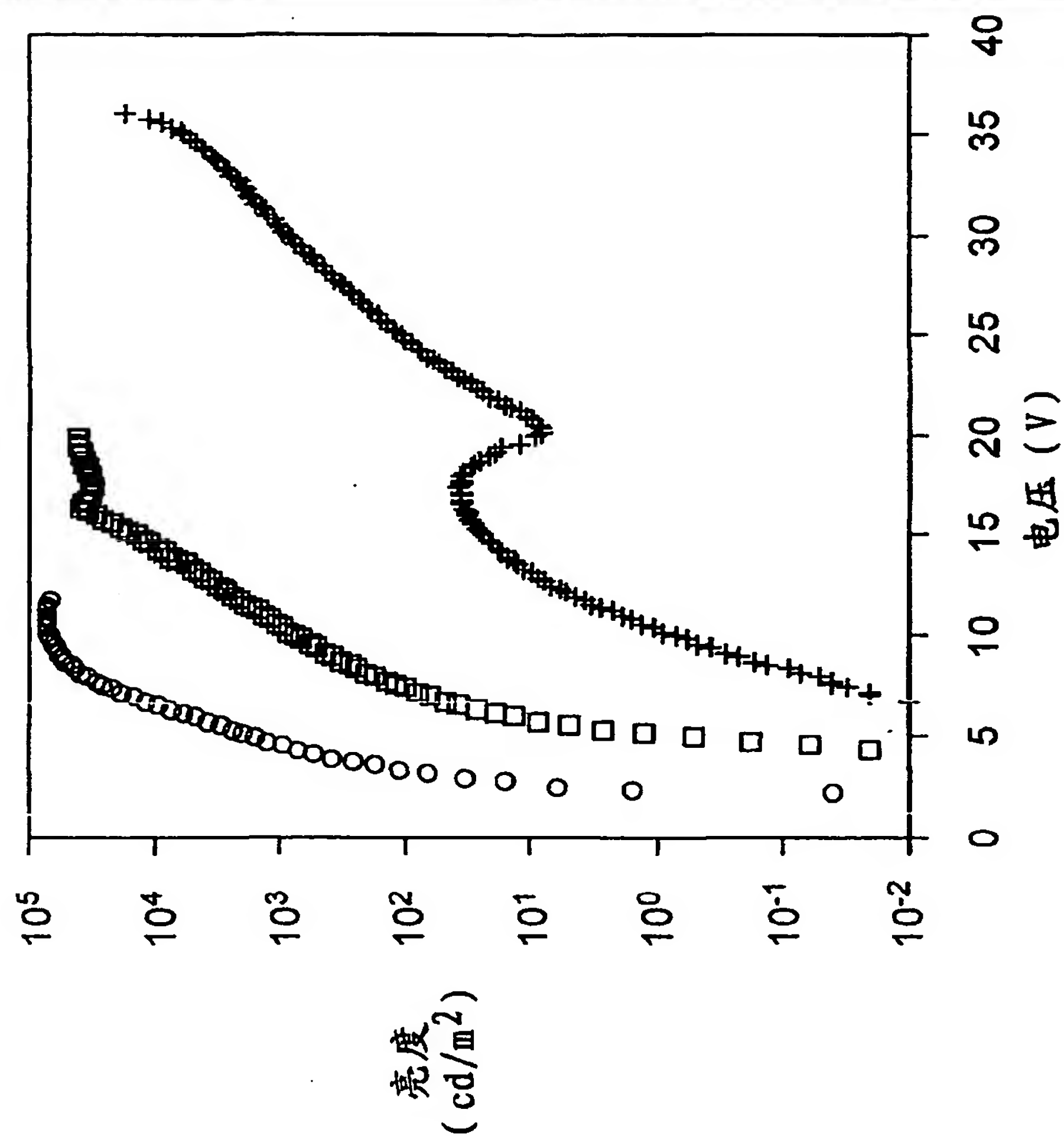


图22

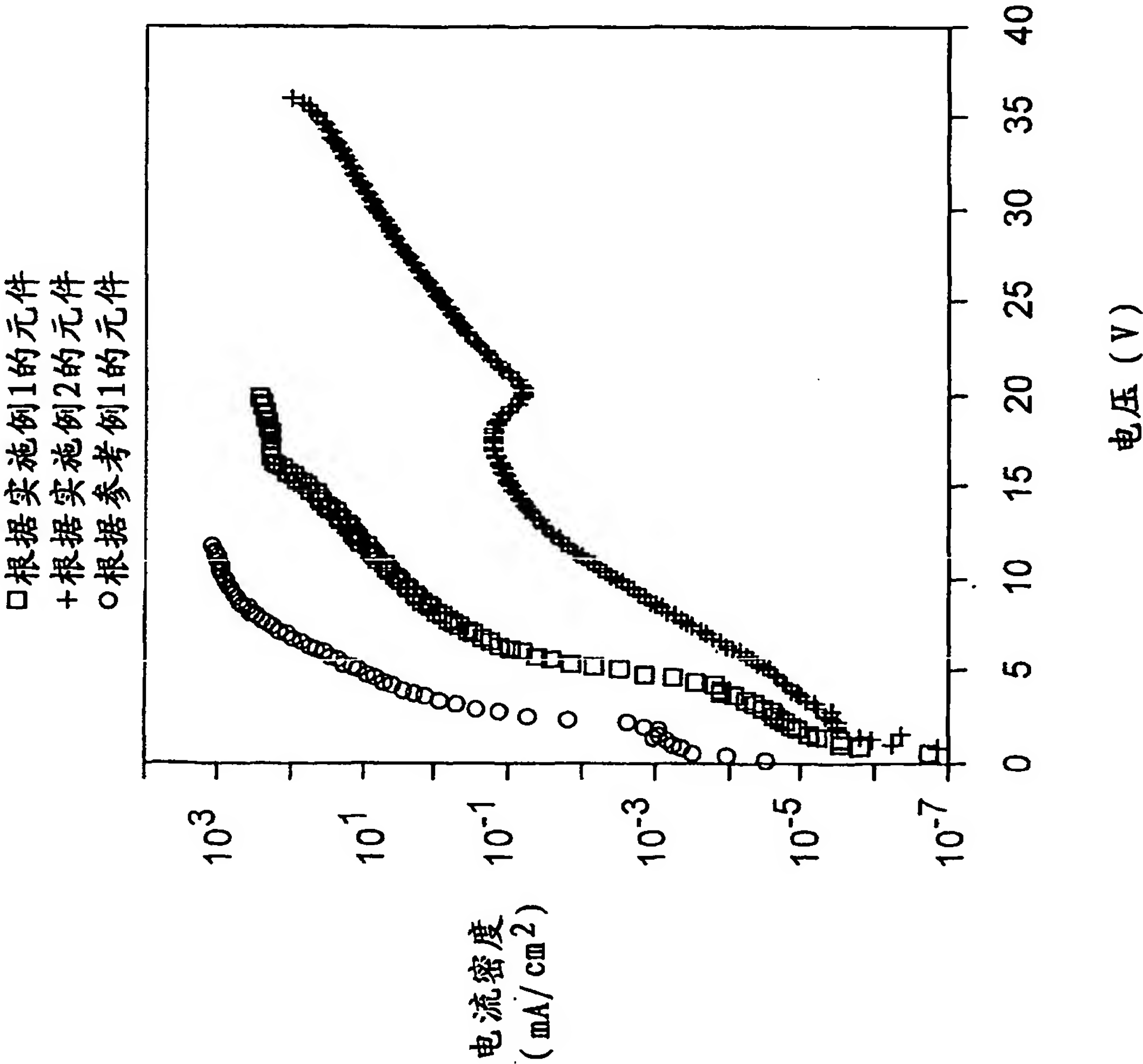


图 23

- 根据实施例1的元件
- + 根据实施例2的元件
- 根据参考例1的元件

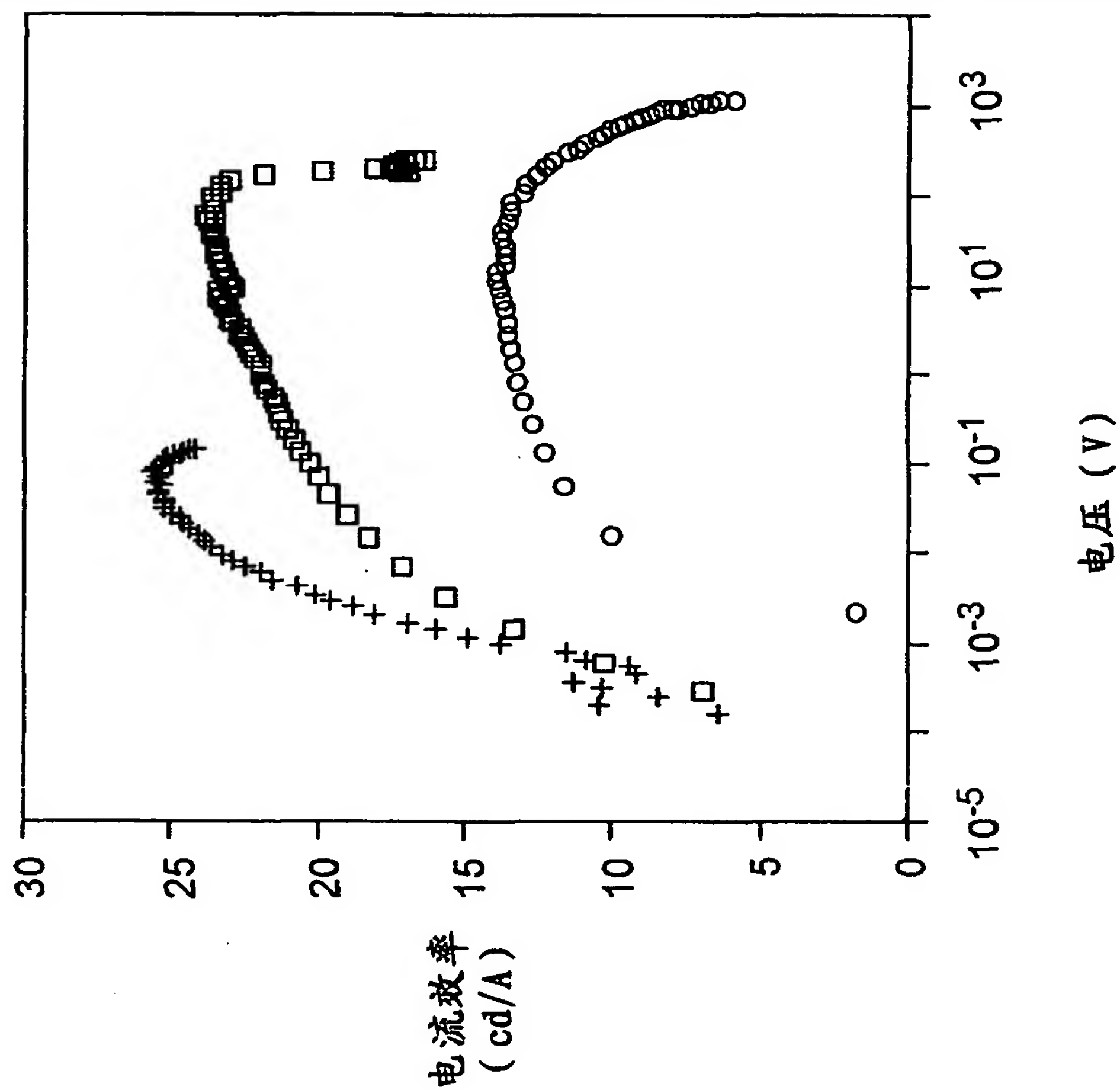


图 24

□ 根据实施例3的元件  
+ 根据参考例3的元件  
○ 根据参考例2的元件

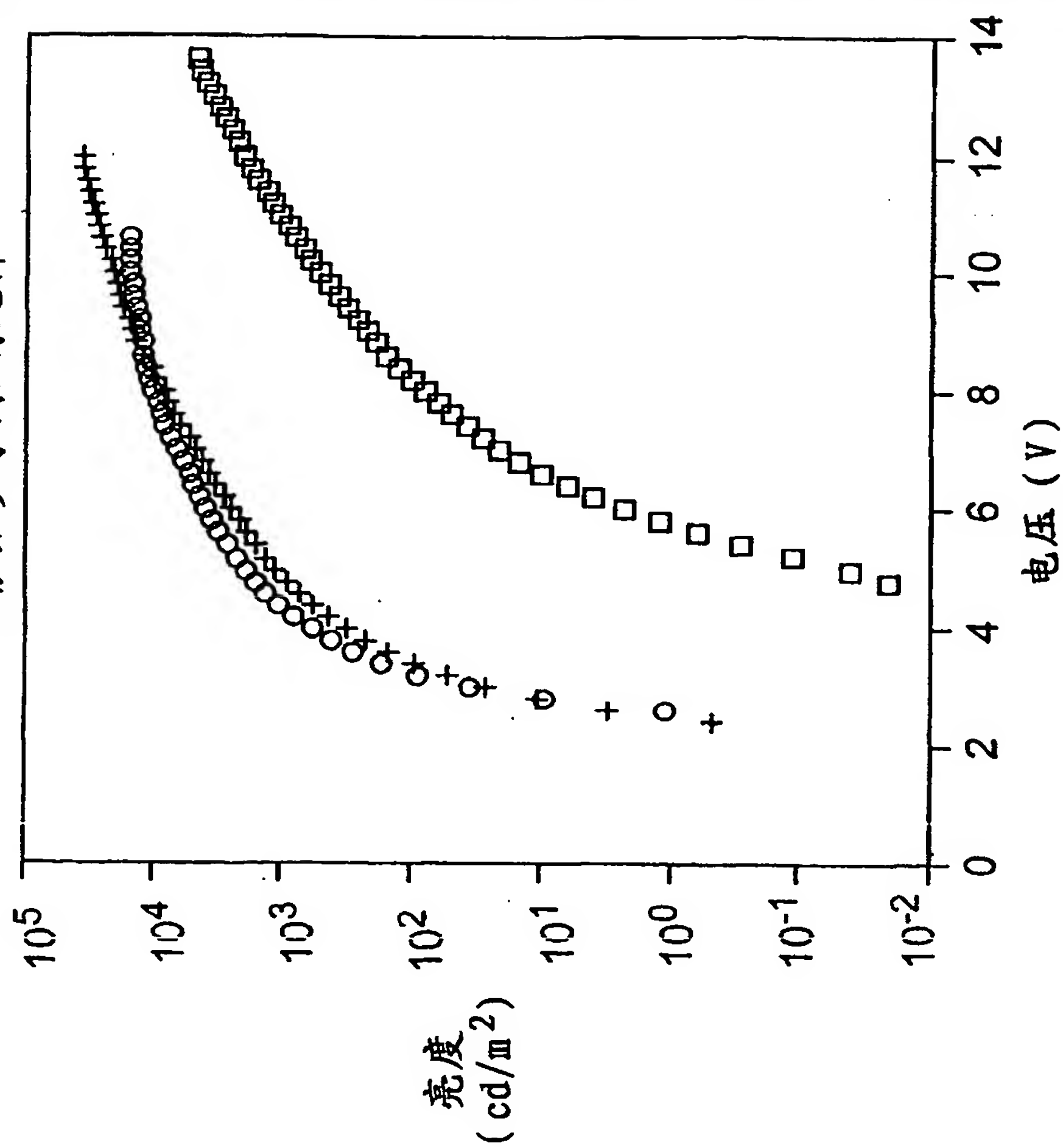




图25

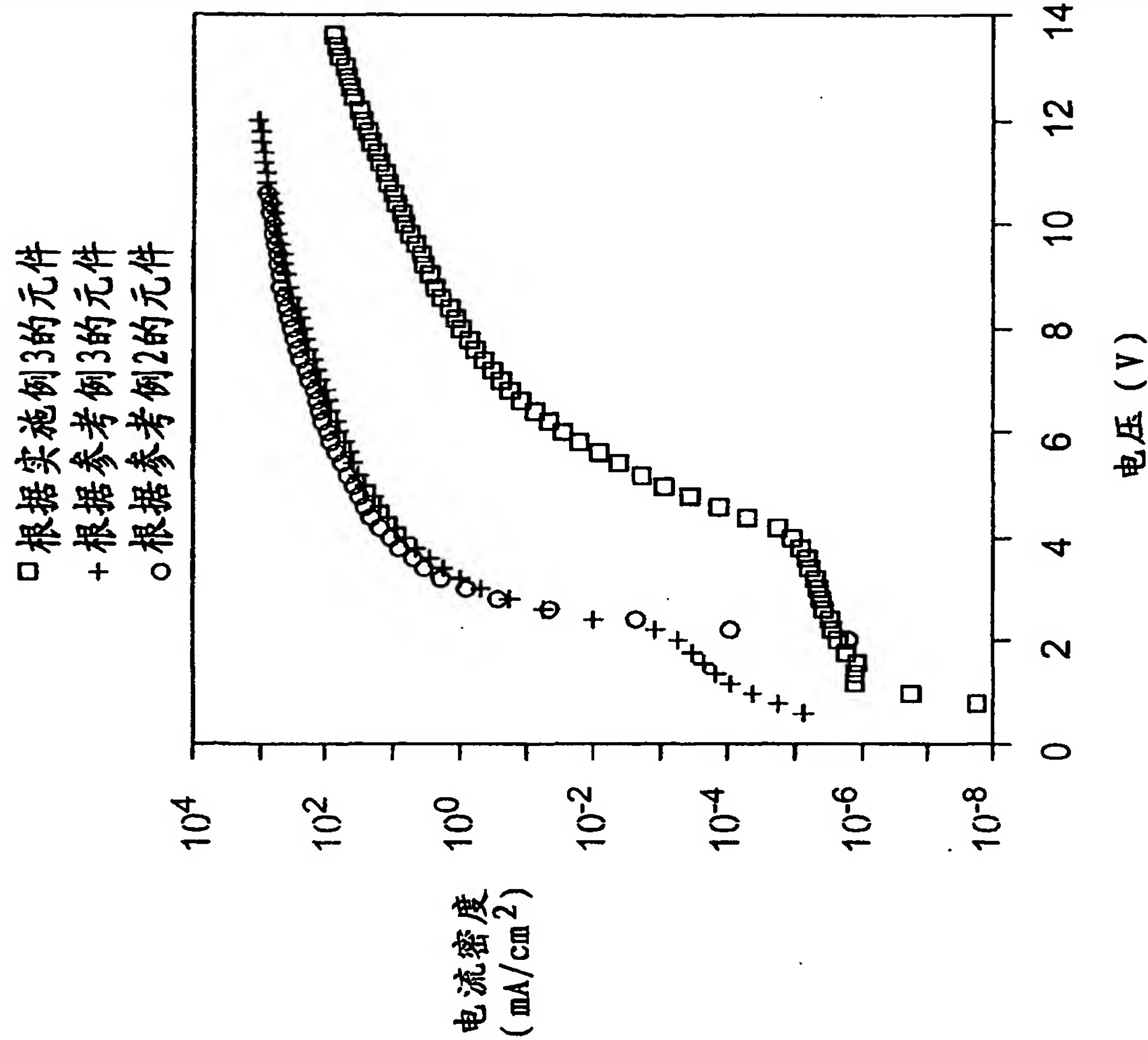


图26

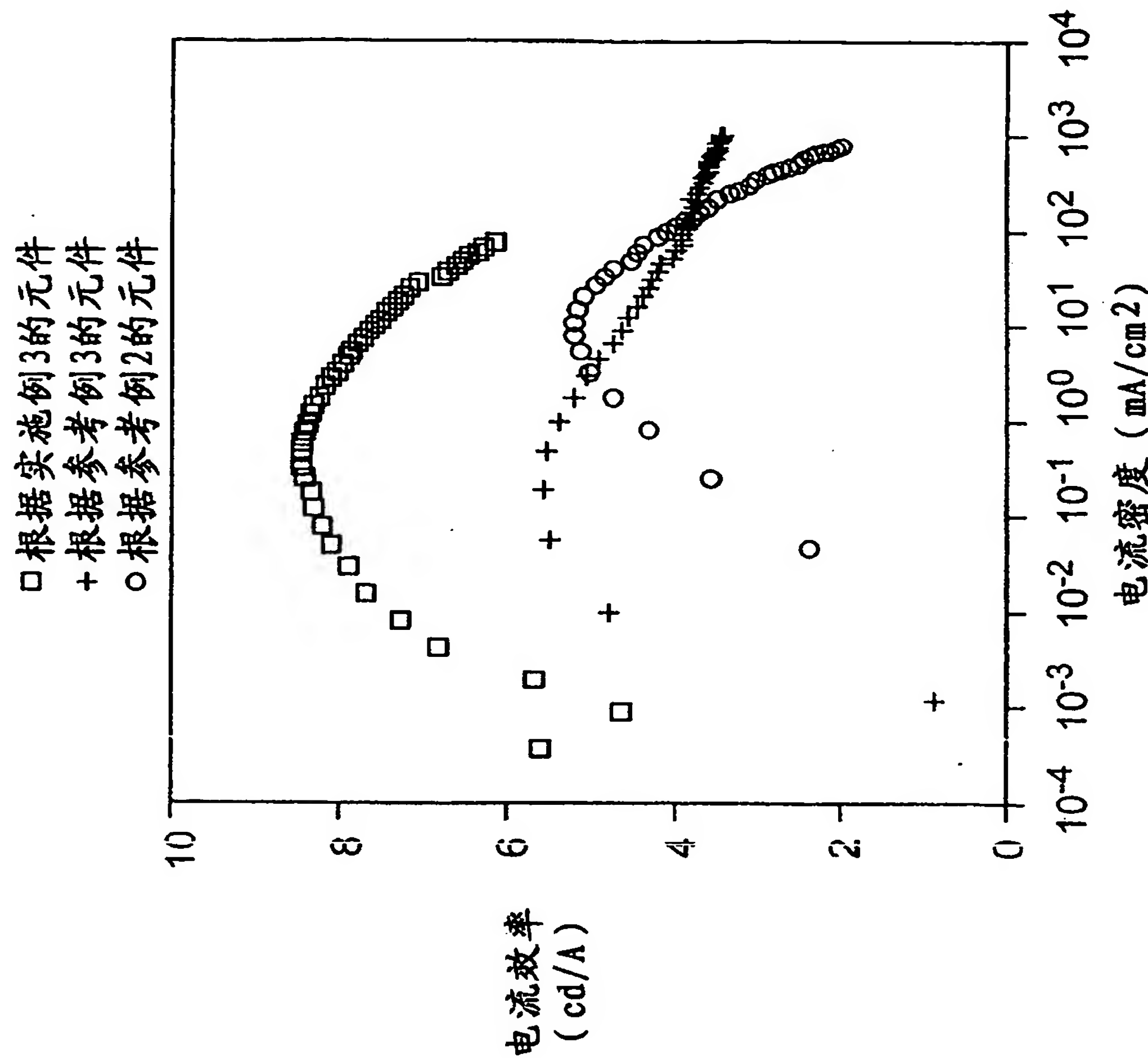


图 27

ITC/ $\alpha$ -NPD(70)/C545T 掺杂的 Alq(60)/Cs 掺杂的浴铜灵 (10)/V2O5(30)  
/ $\alpha$ -NPD(x)/C545T 掺杂的 Alq(60)/Cs 掺杂的浴铜灵 (10)/V2O5(30)  
/ $\alpha$ -NPD(x)/C545T 掺杂的 Alq(60)/Cs 掺杂的浴铜灵 (10)/Al

○ x=70nm  
□ x=50nm  
+ x=30nm

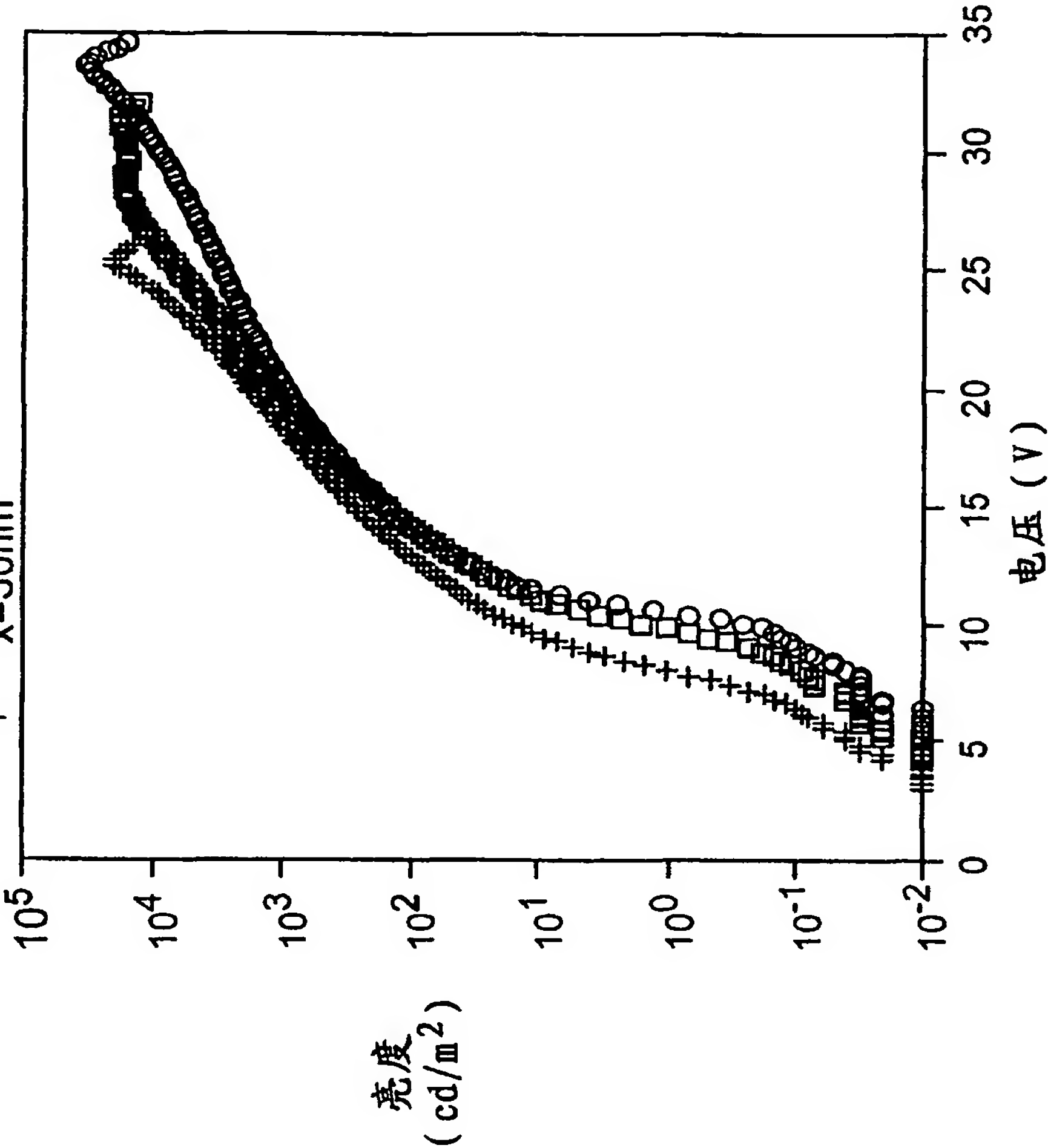


图 28

ITO/ $\alpha$ -NPD(70)/C545T 掺杂的 Alq(60)/Cs 掺杂的浴铜灵(10)/V2O5(30)  
/ $\alpha$ -NPD(x)/C545T 掺杂的 Alq(60)/Cs 掺杂的浴铜灵(10)/V2O5(30)  
/ $\alpha$ -NPD(x)/C545T 掺杂的 Alq(60)/Cs 掺杂的浴铜灵(10)/Al

○ x=70nm

□ x=50nm

+ x=30nm

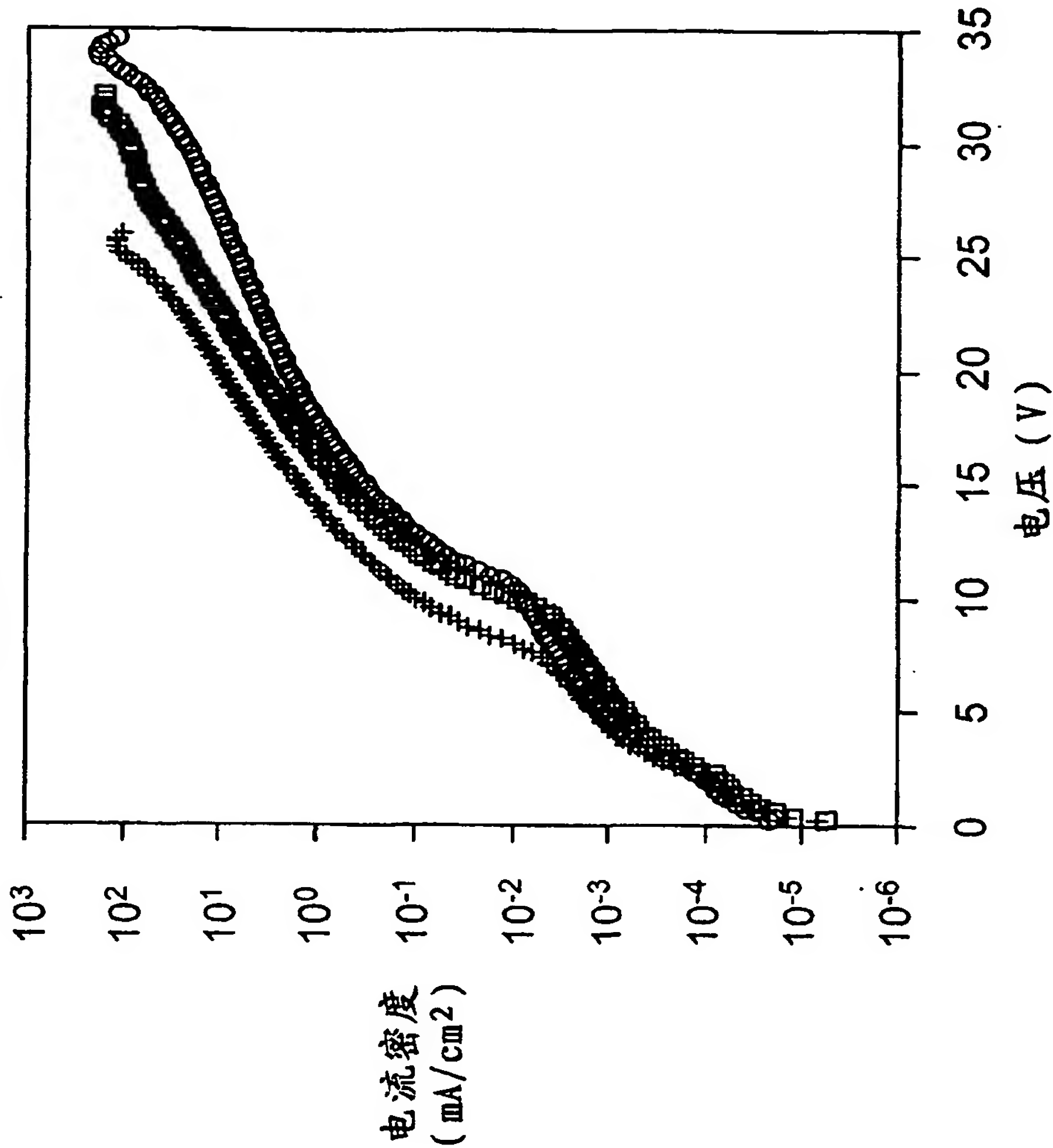


图 29

ITO/ $\alpha$ -NPD(70)/C545T 掺杂的 Alq(60)/Cs 掺杂的浴铜灵 (10)/V2O5(30)  
 / $\alpha$ -NPD(x)/C545T 掺杂的 Alq(60)/Cs 掺杂的浴铜灵 (10)/V2O5(30)  
 / $\alpha$ -NPD(x)/C545T 掺杂的 Alq(60)/Cs 掺杂的浴铜灵 (10)/Al

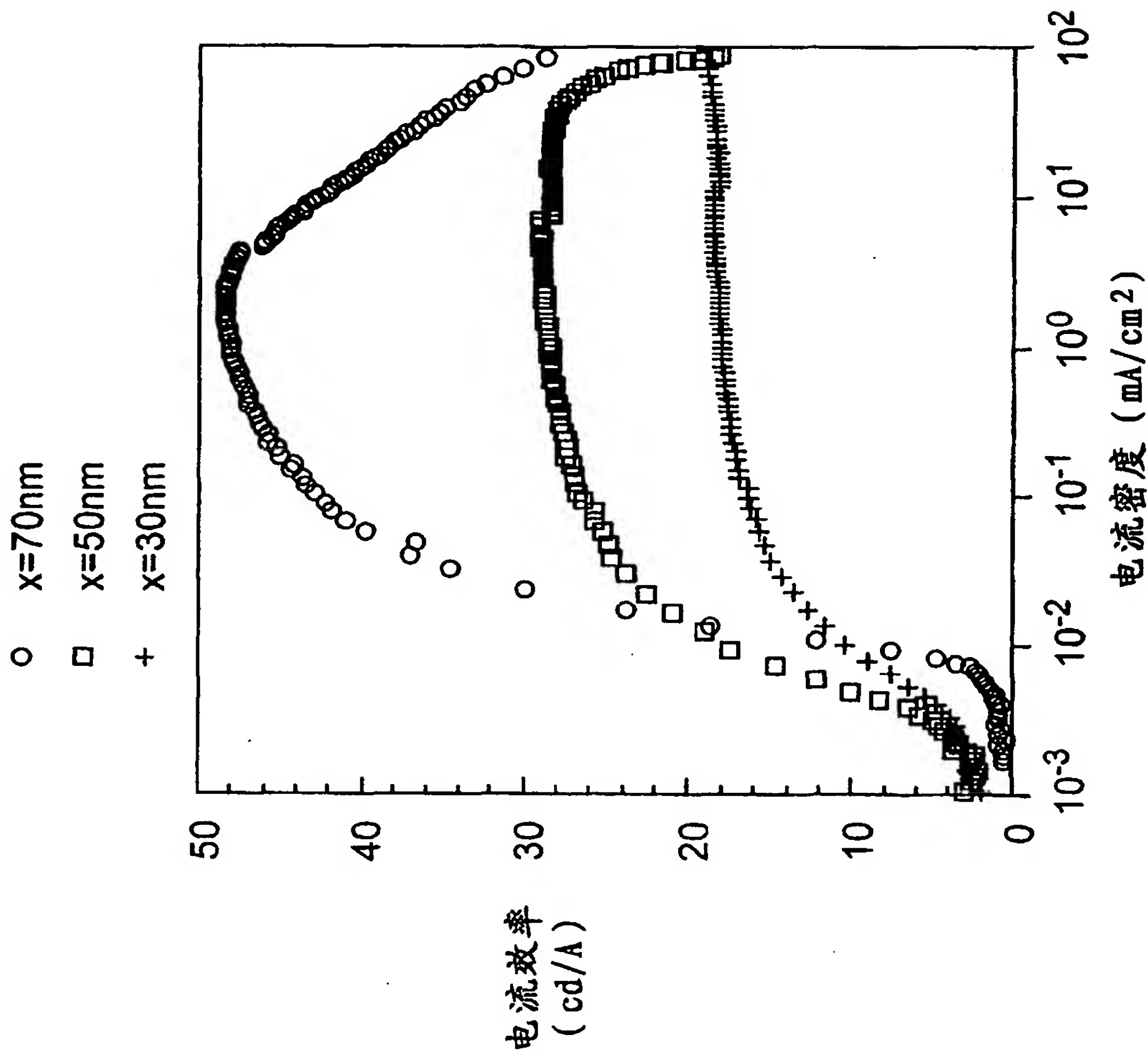




图 30

□ x=70nm  
+ x=50nm  
○ x=30nm

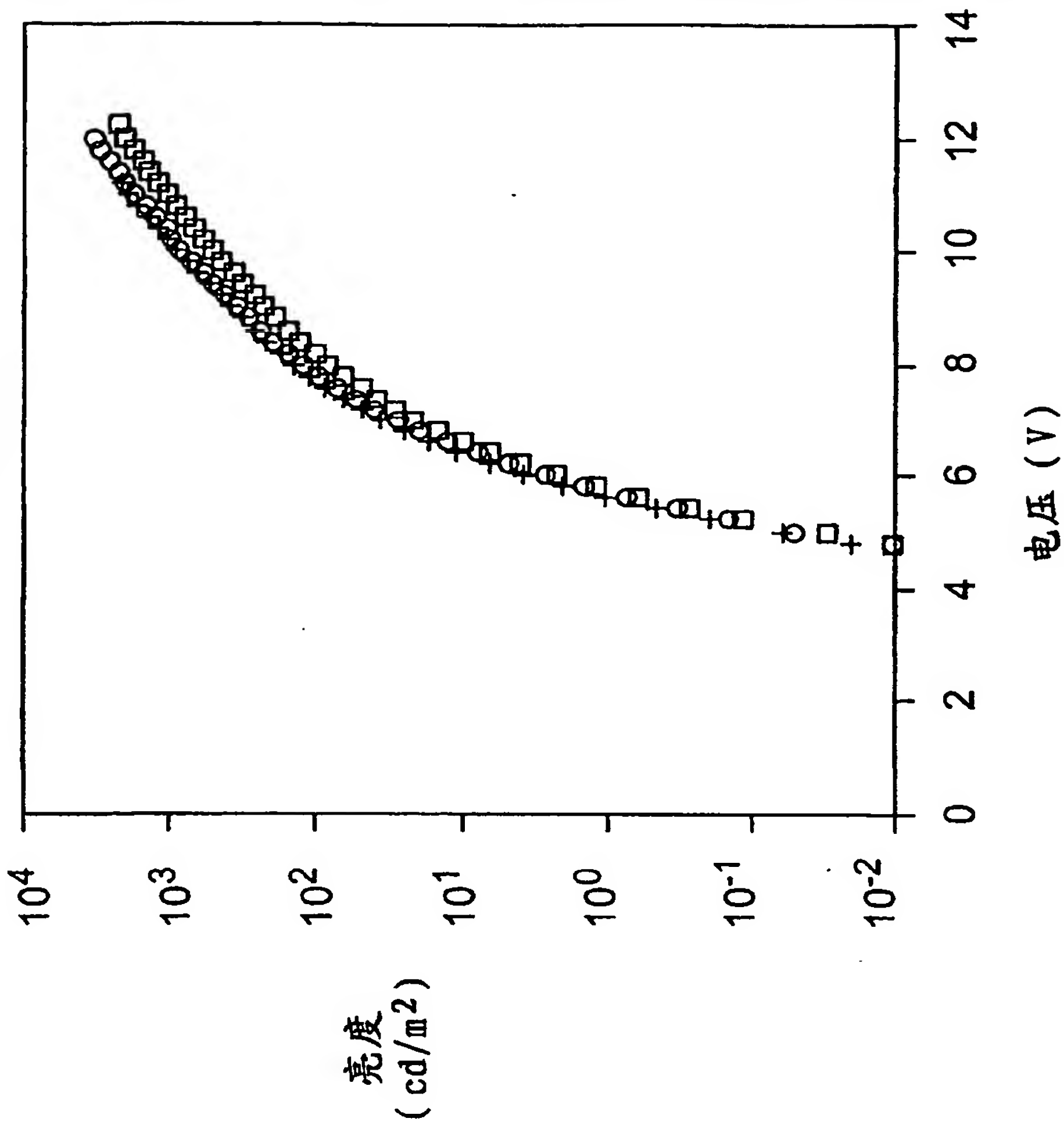


图 31

□ x=70nm  
+ x=50nm  
○ x=30nm

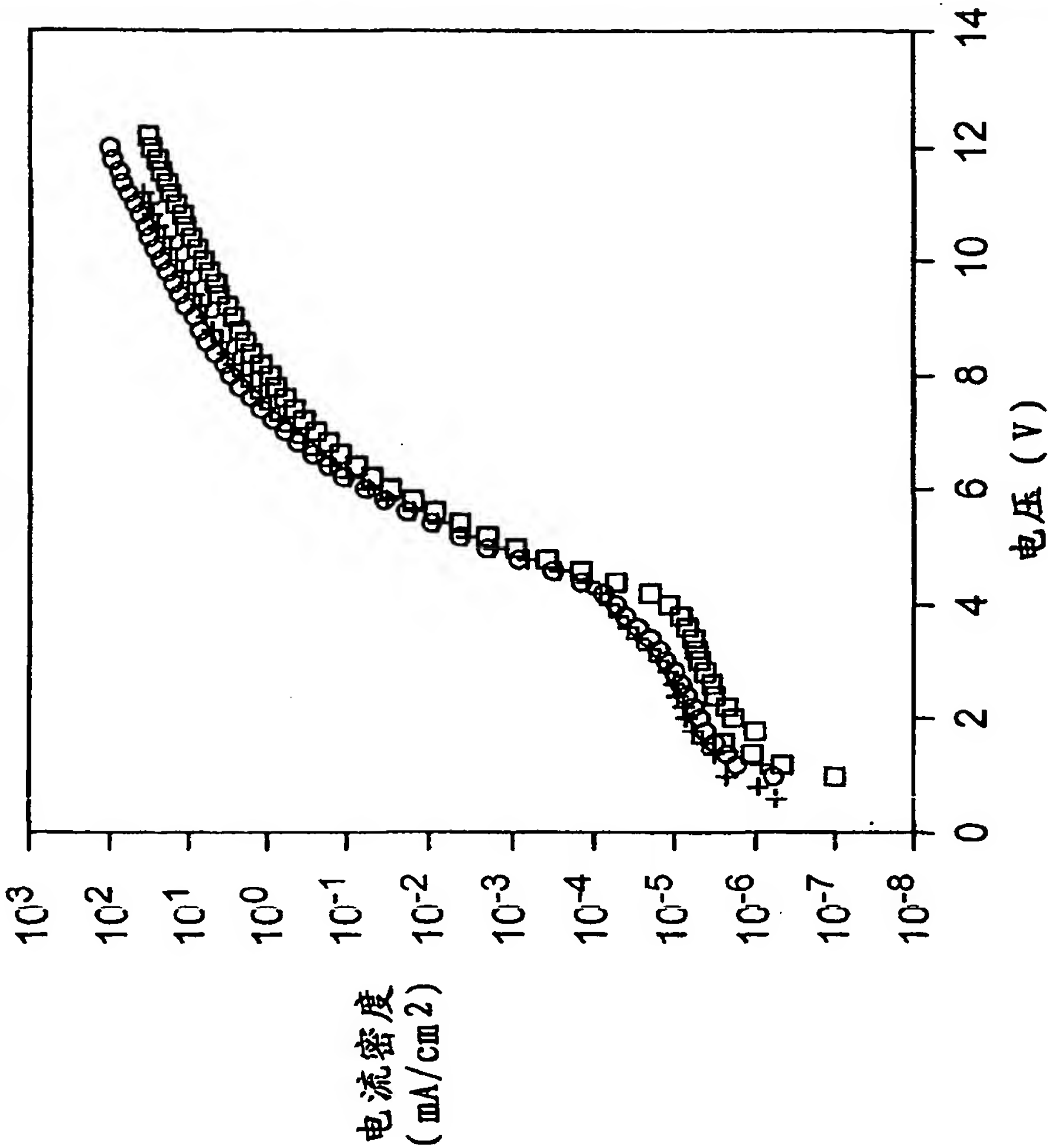


图 32

□ x=70nm  
+ x=50nm  
○ x=30nm

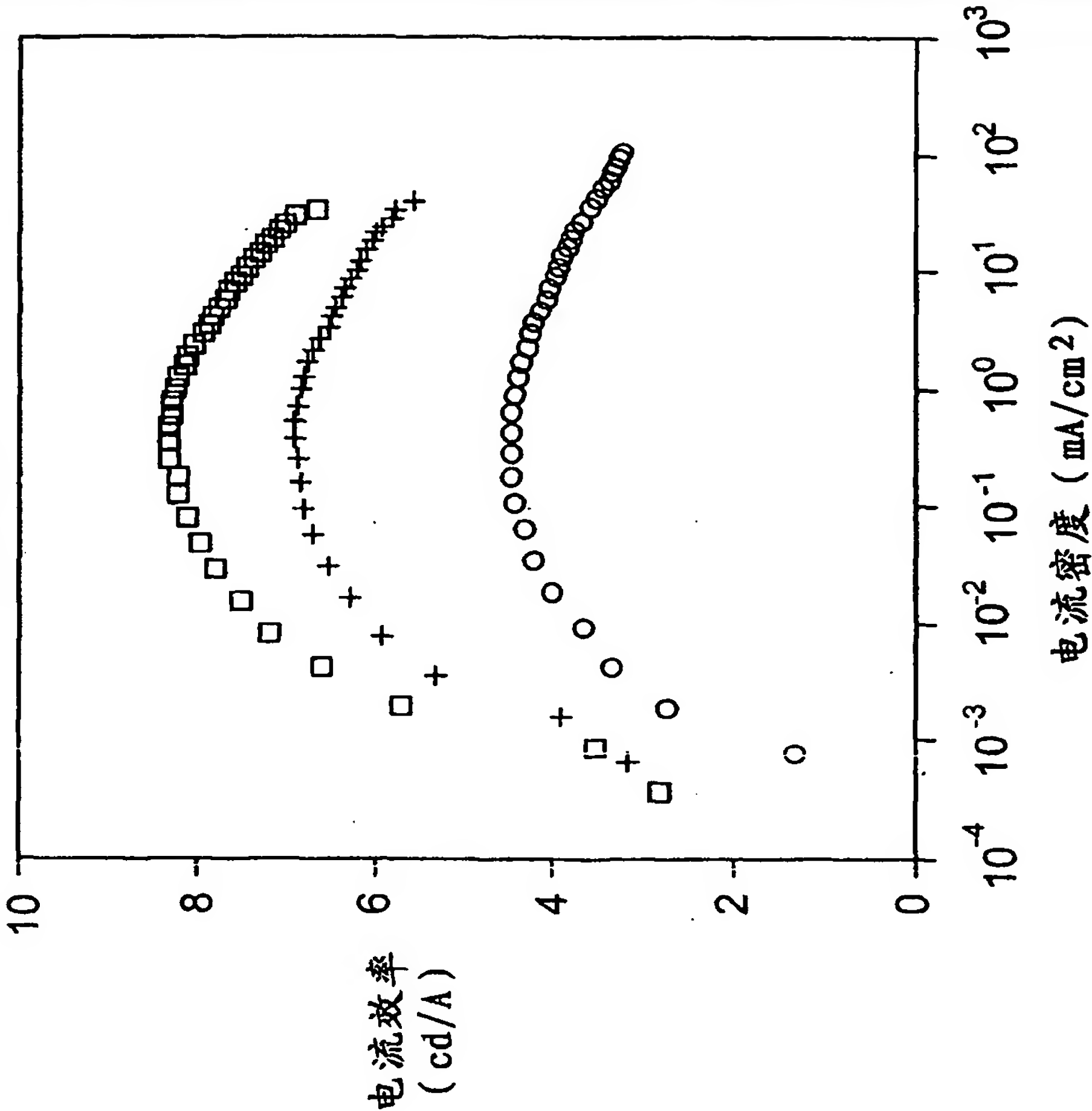


图 33

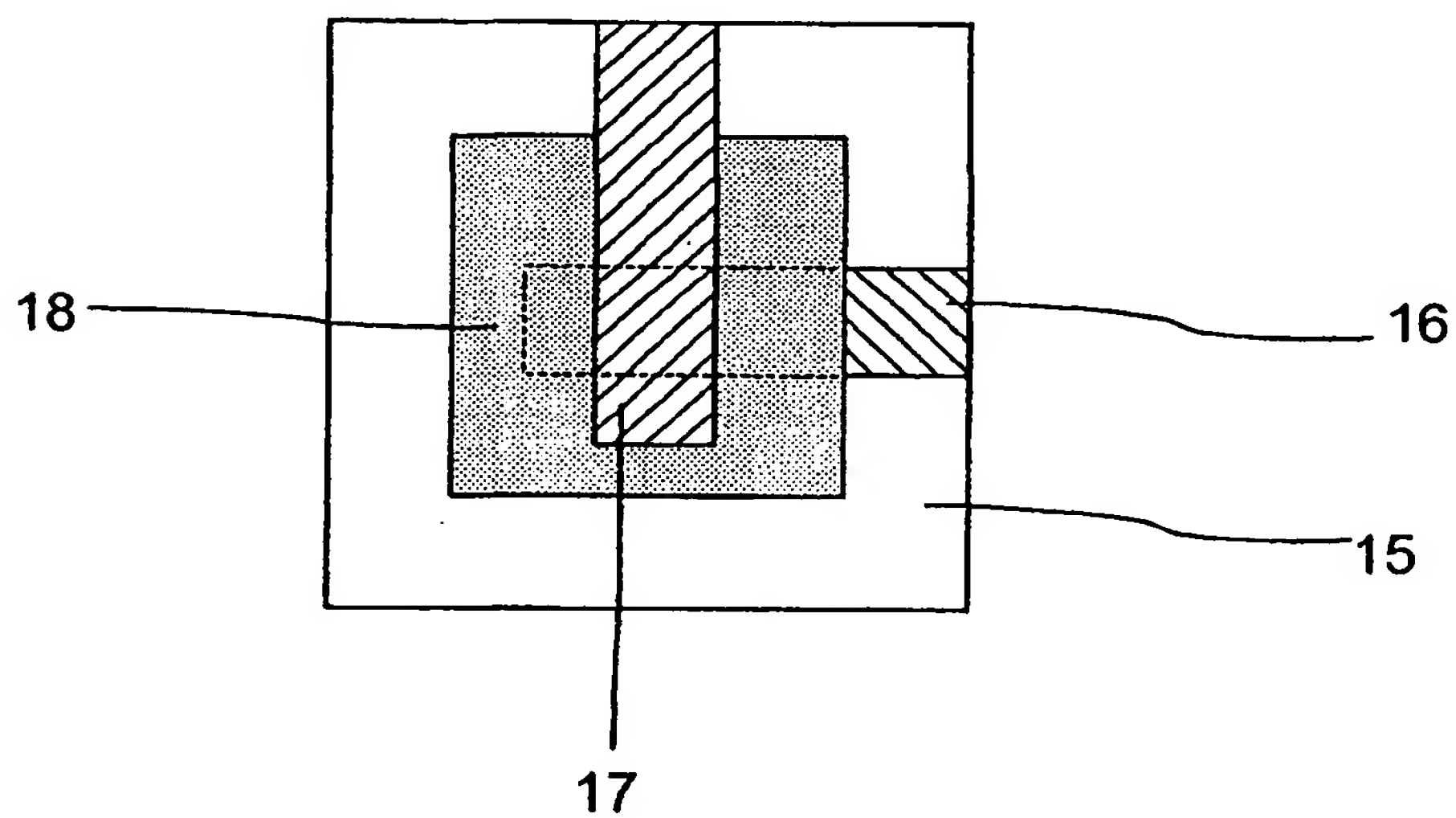


图 34

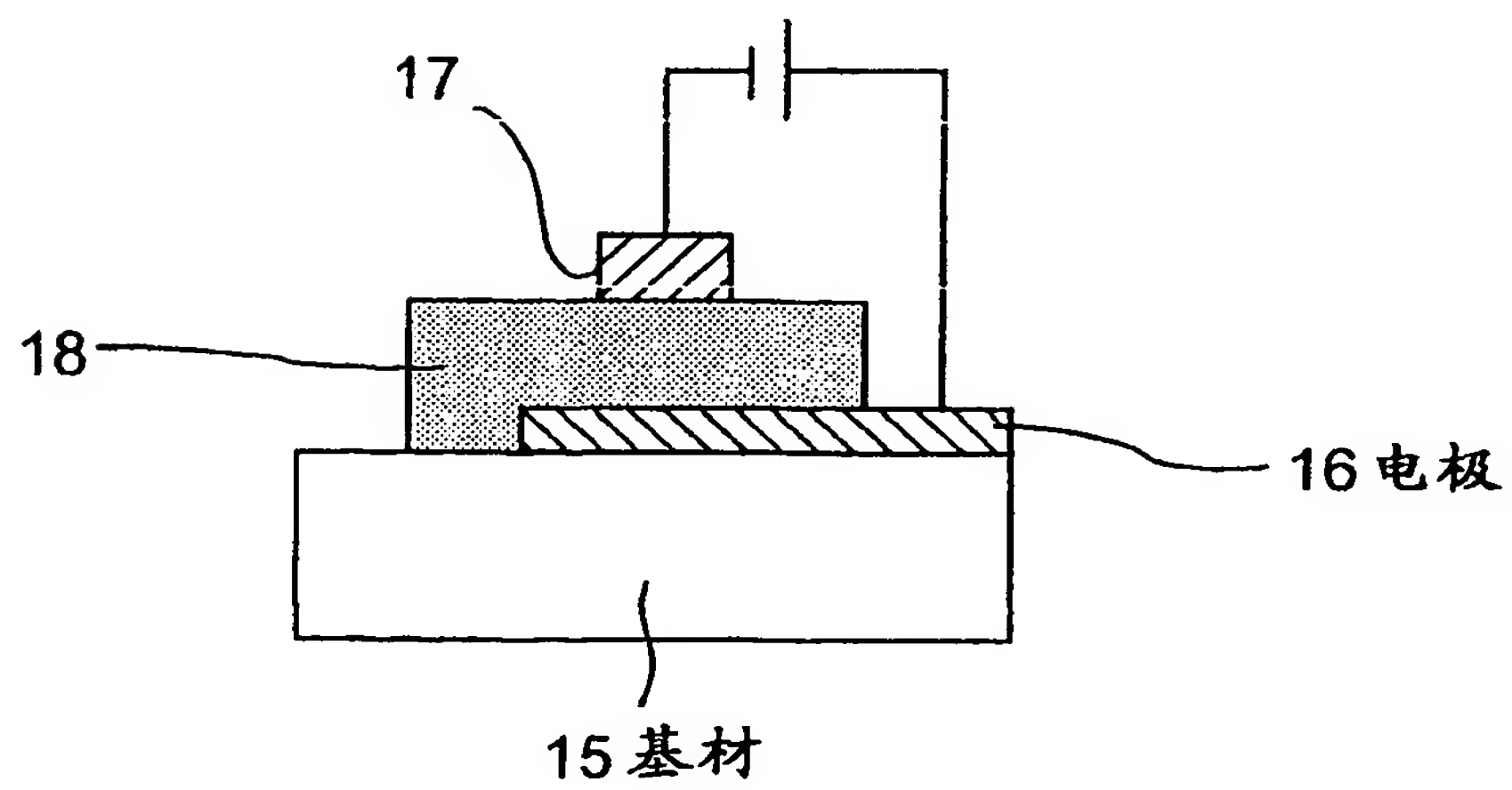


图 35

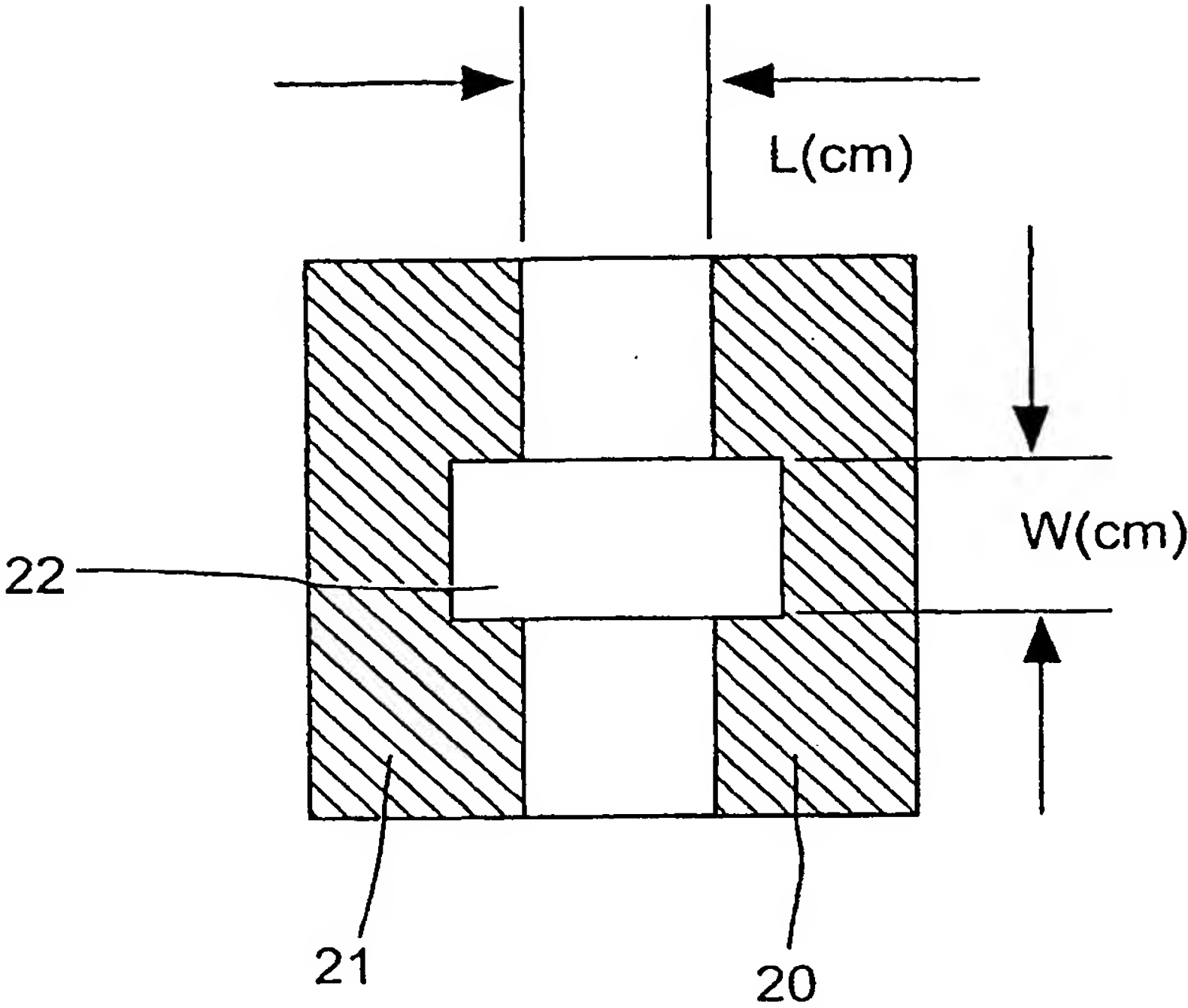


图 36

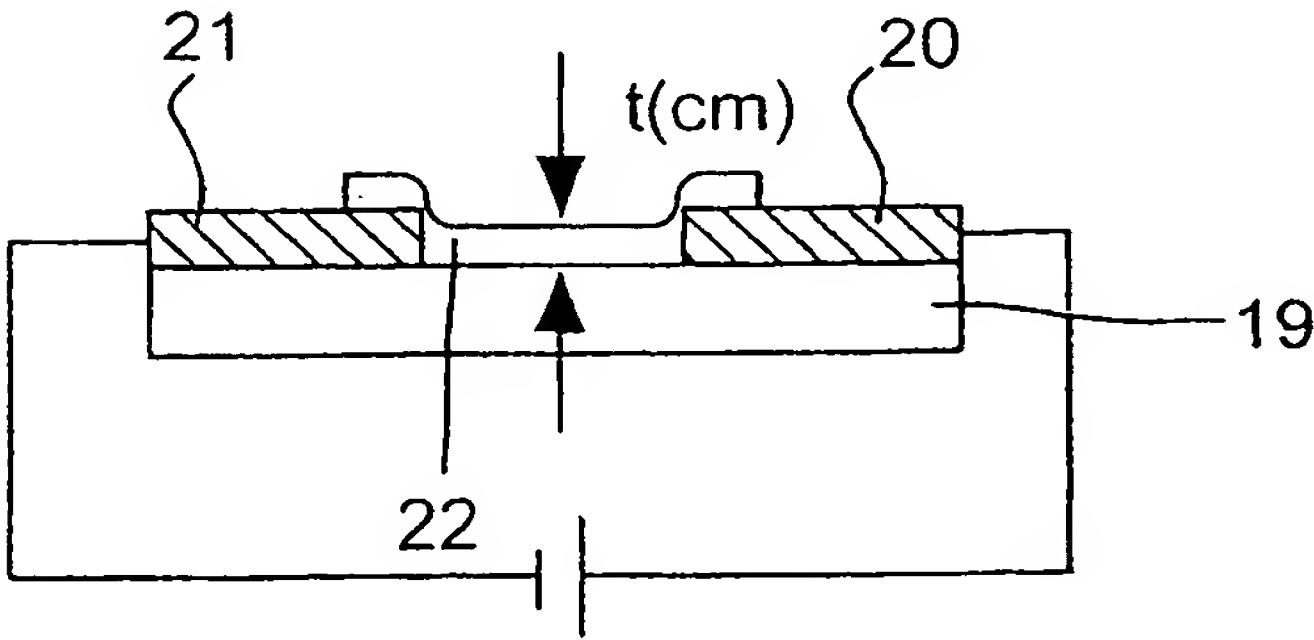




图 37

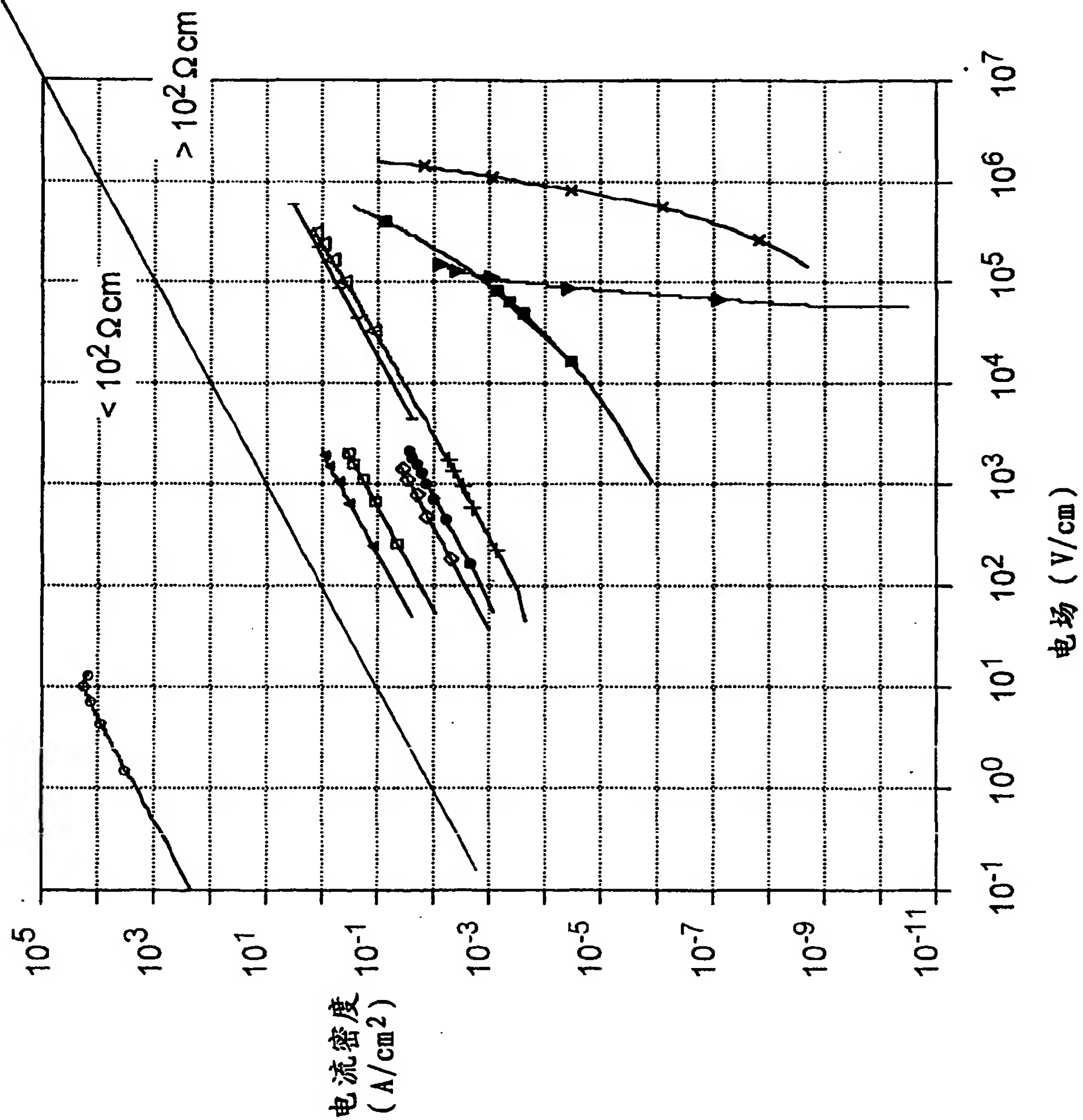
标准 ( $=10^2 \Omega \text{ cm}$ )

图 38A

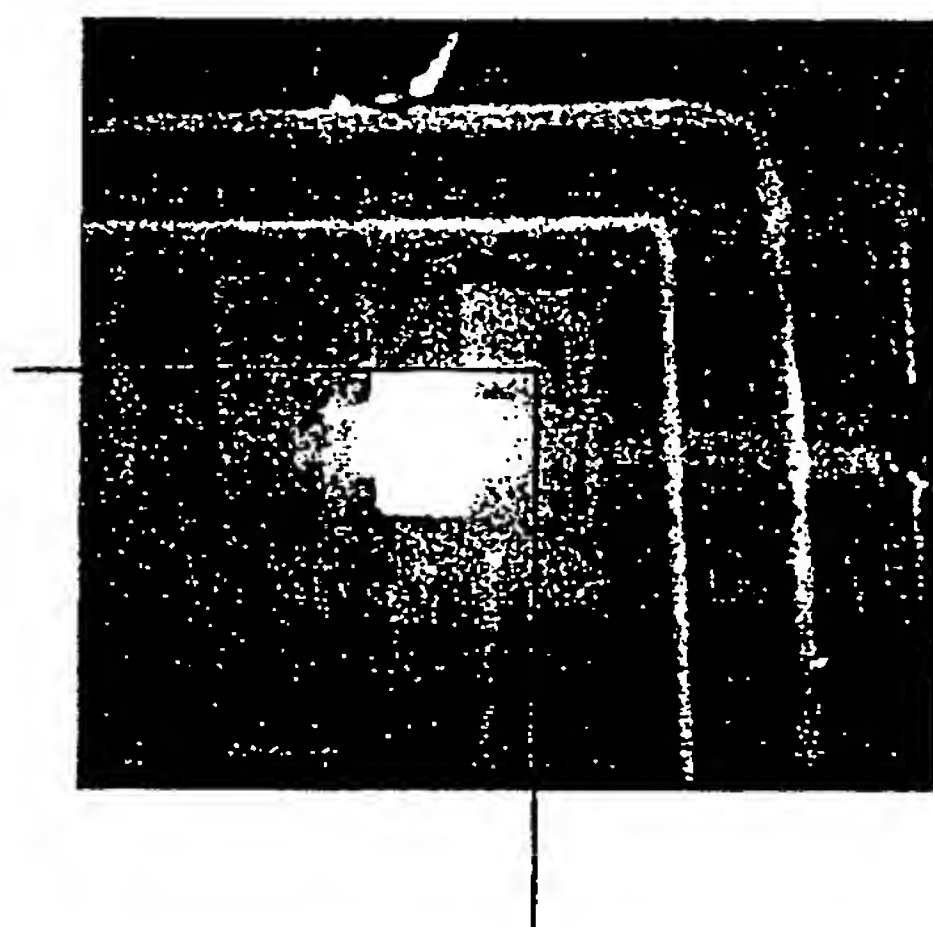


图 38B

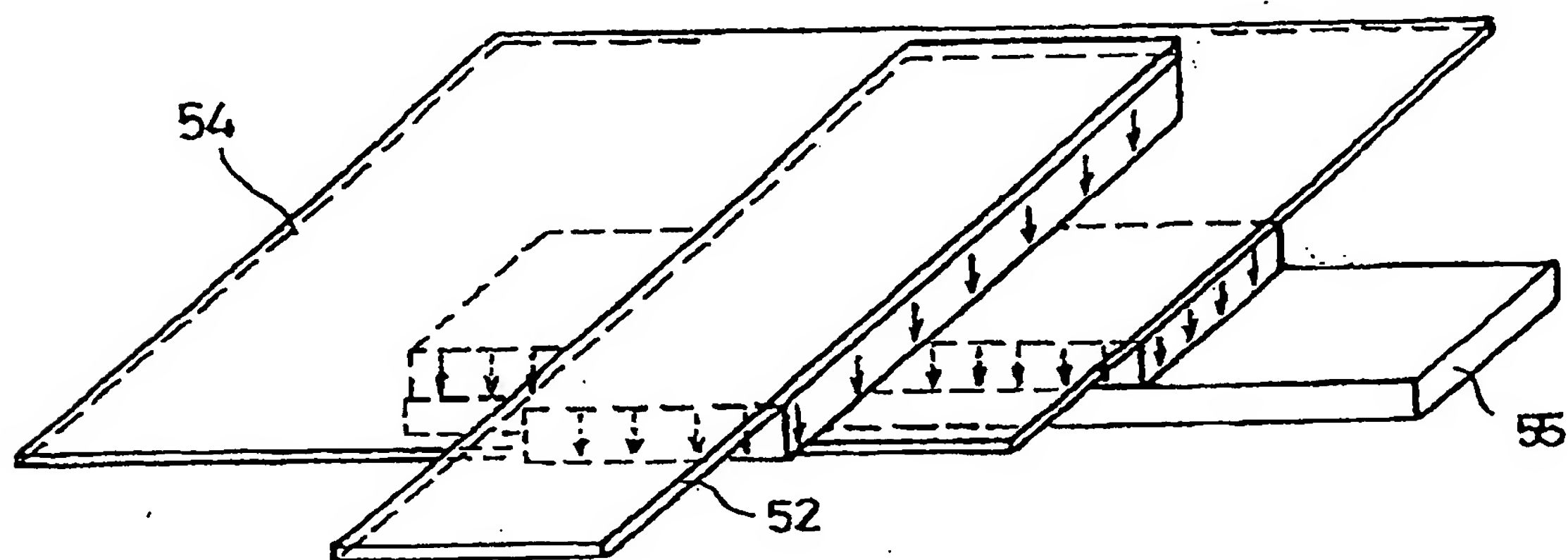


图 39A

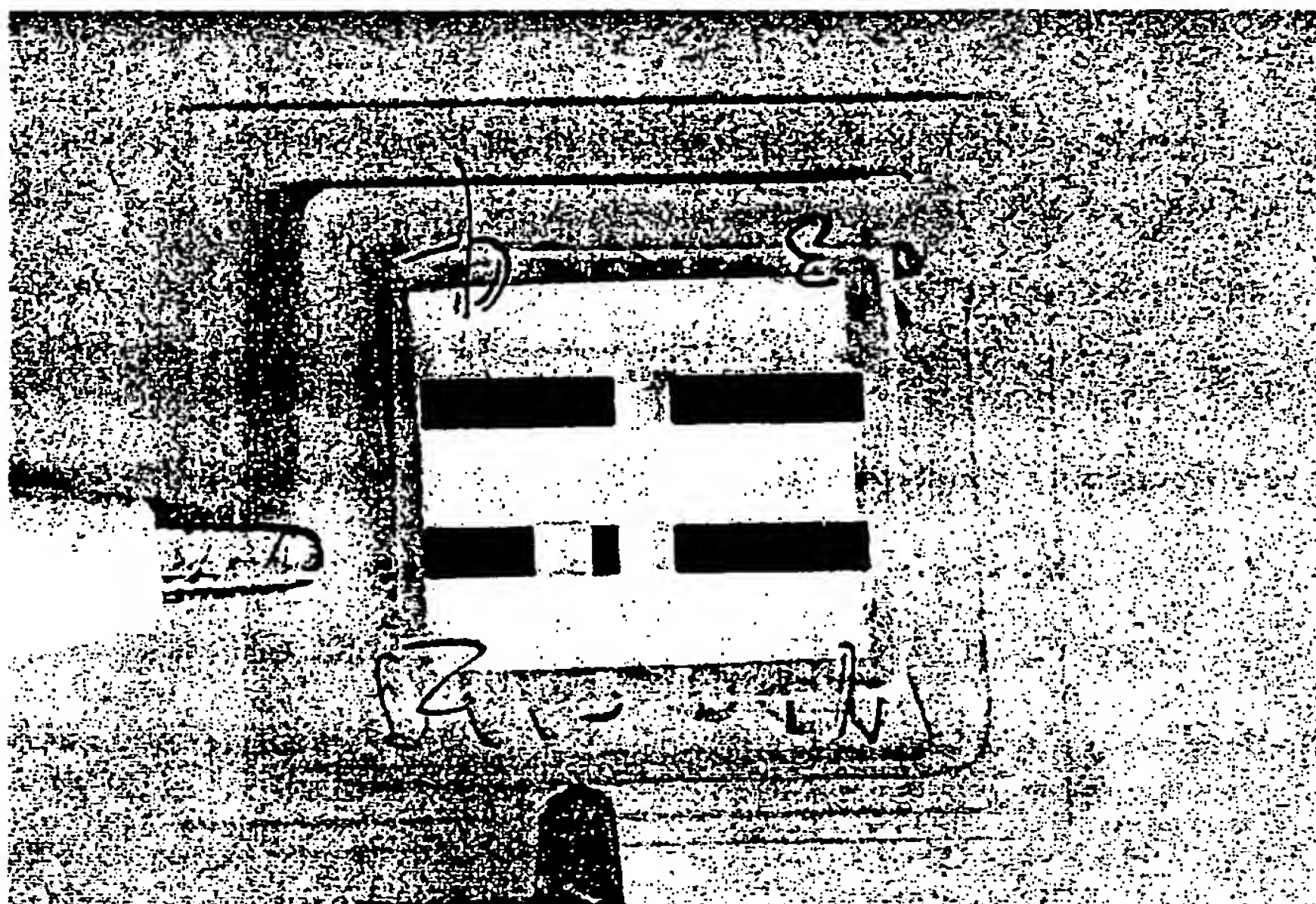


图 39B

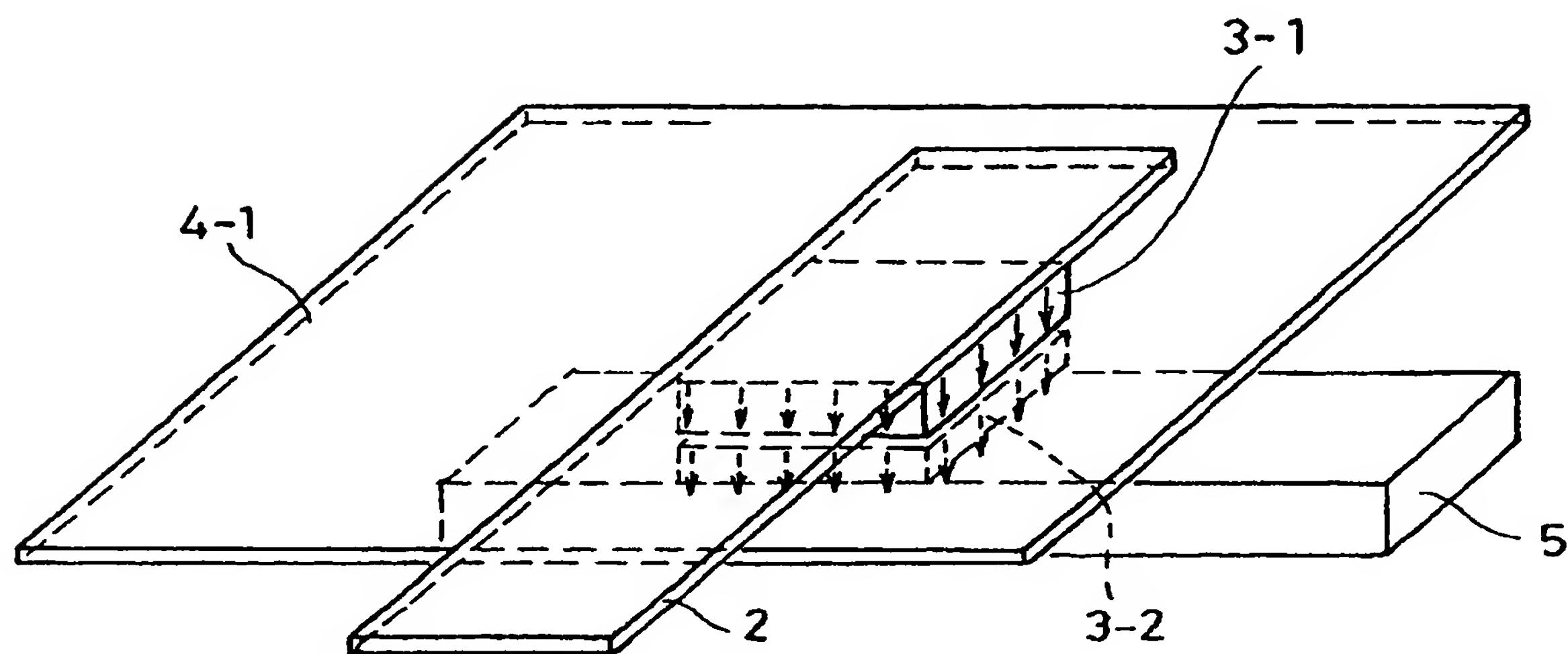




图 40

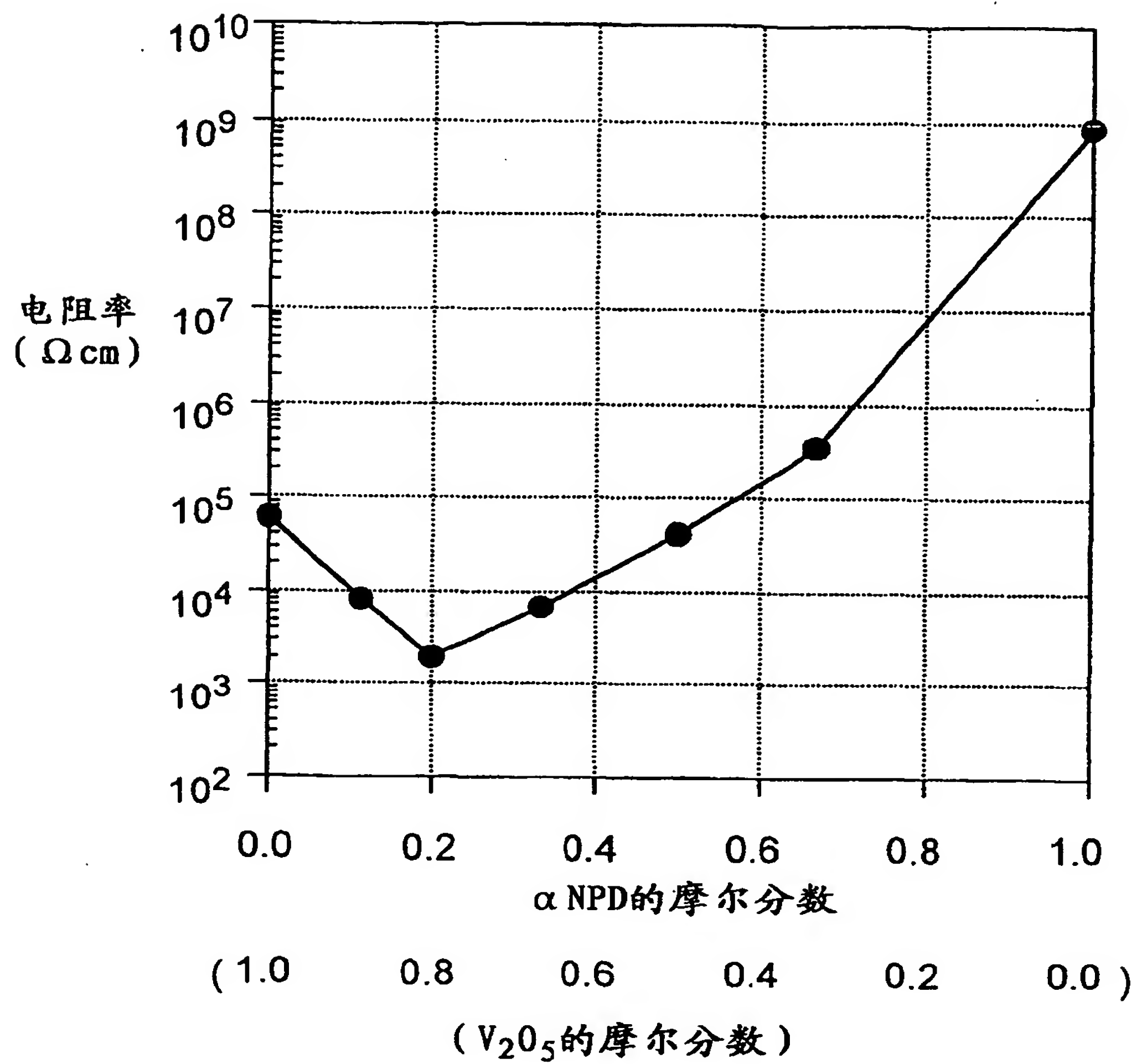


图 41

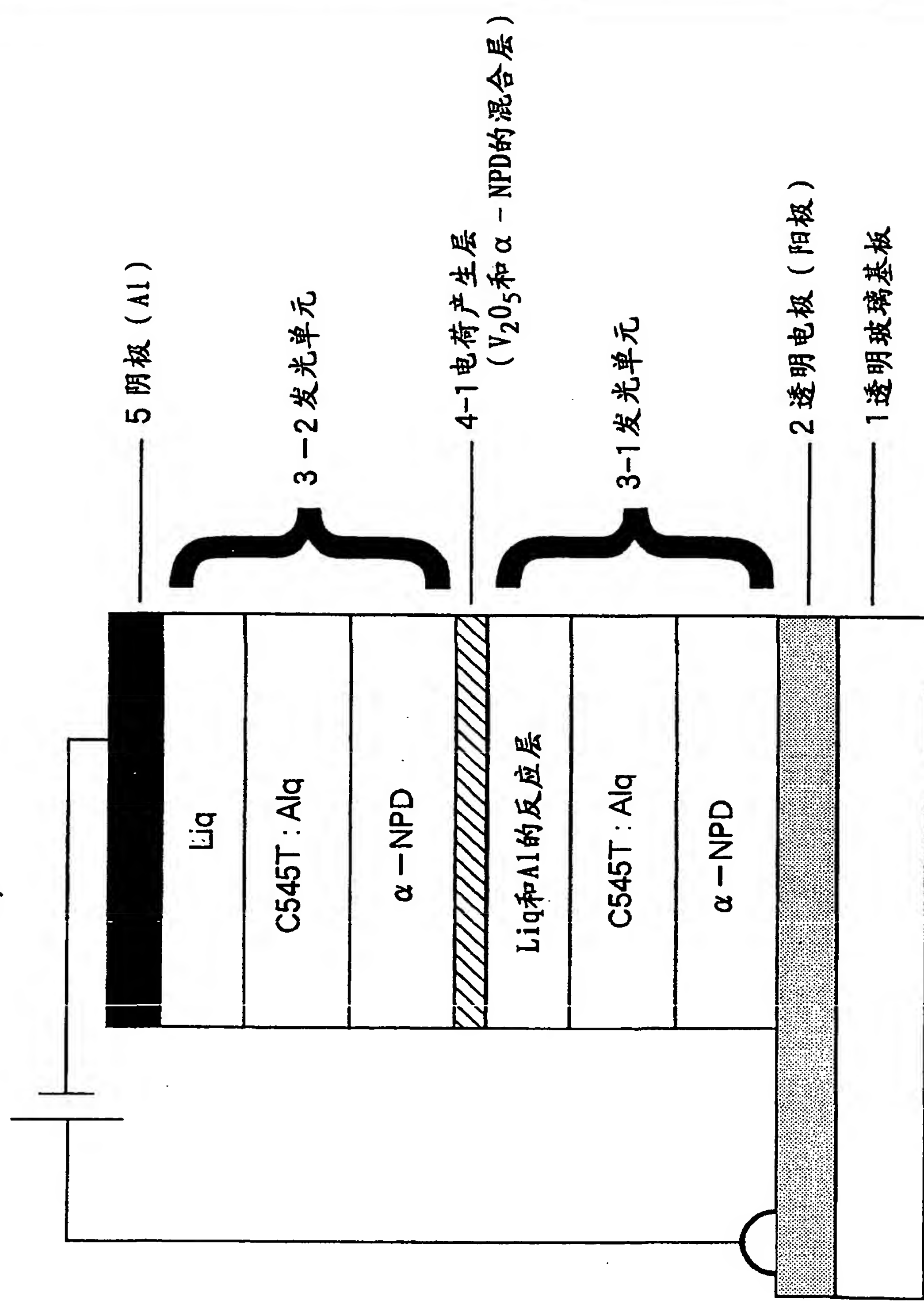


图 42

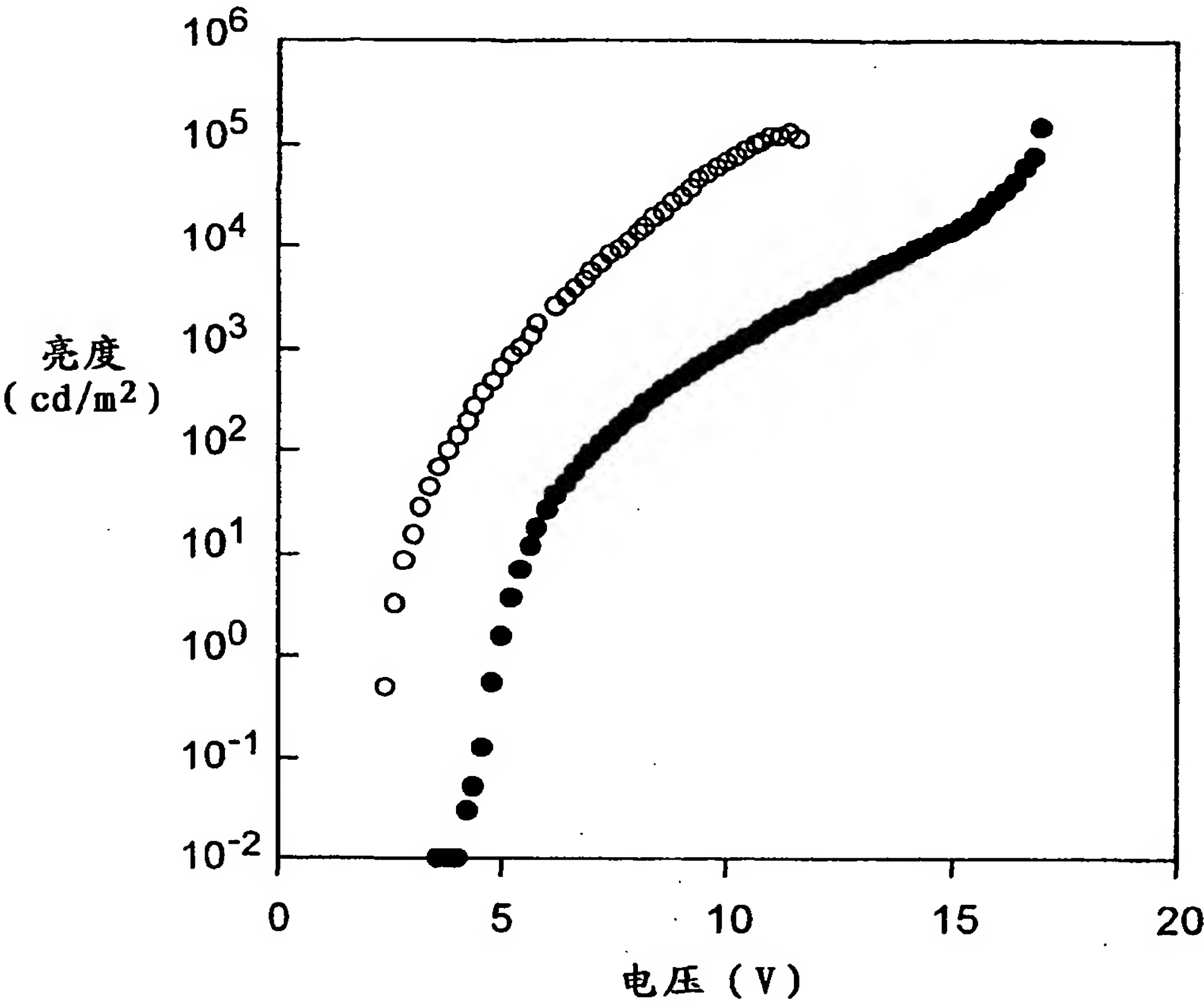


图 43

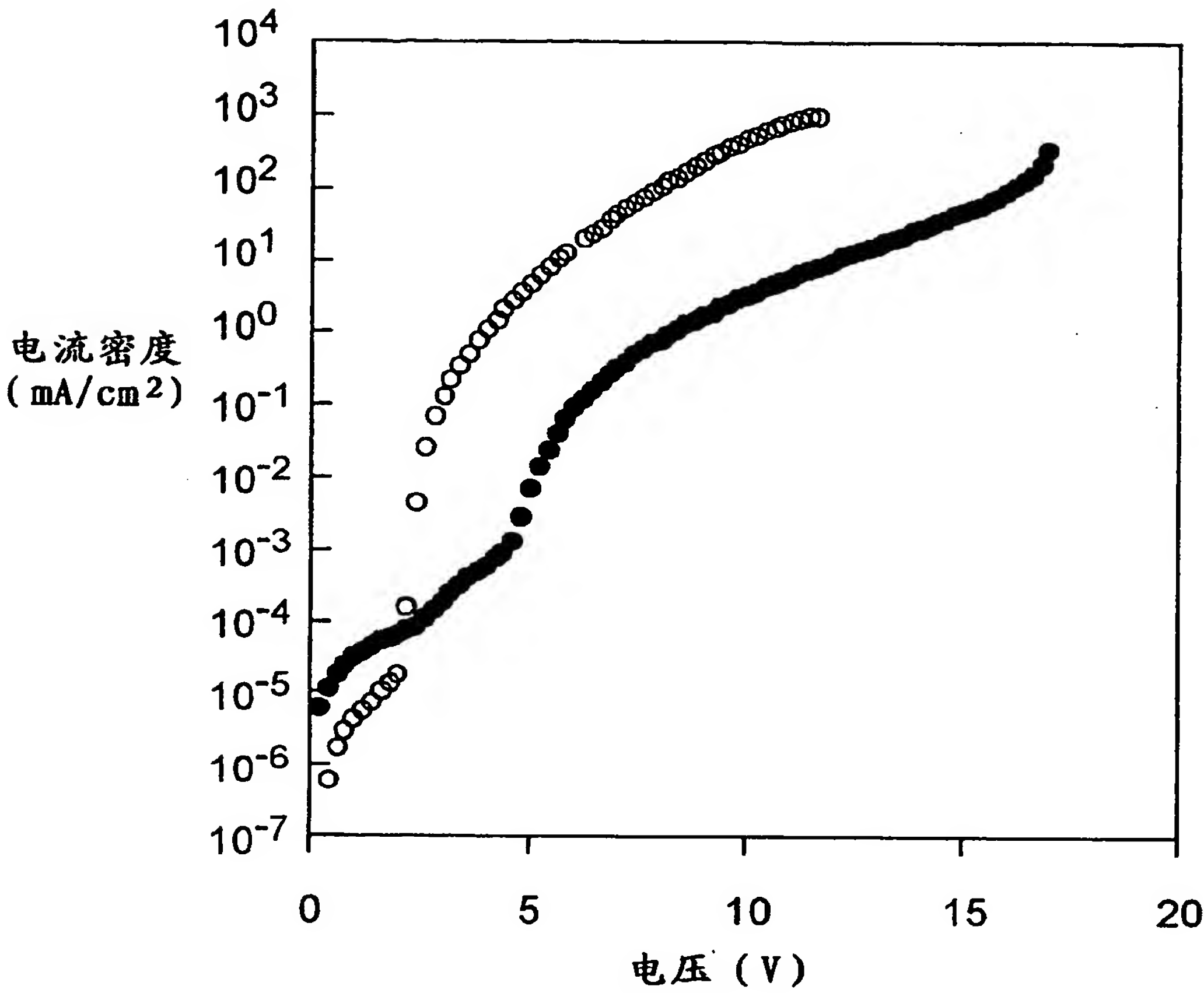


图 44

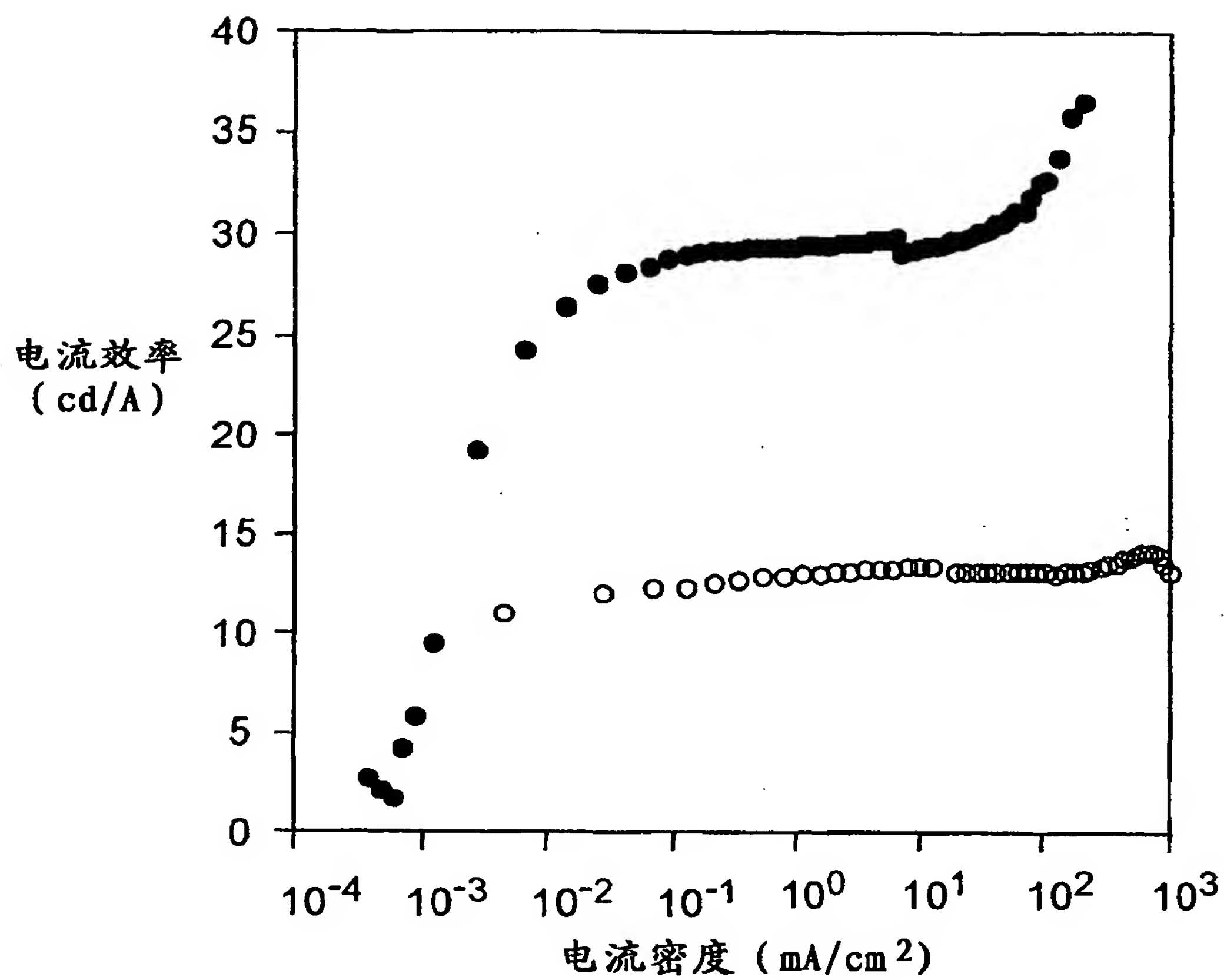


图 45

